



TITLE:

薄膜と基板の界面はく離強度に関する力学的研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

平方, 寛之

CITATION:

平方, 寛之. 薄膜と基板の界面はく離強度に関する力学的研究. 京都大学, 2003, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2003-03-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k10201>

RIGHT:

薄膜と基板の界面はく離強度に関する 力学的研究

2003 年 3 月

平方寛之

目 次

第 1 章 緒論	1
第 1 章の参考文献	7
第 2 章 薄膜/基板の界面端はく離強度特性	13
2.1 緒言	13
2.2 界面端からのはく離き裂発生強度評価法	13
2.2.1 機械的はく離強度試験法	13
2.2.2 試験片および試験装置	16
2.2.3 試験結果	17
2.2.4 界面上の応力分布とはく離き裂発生強度評価	20
2.2.5 はく離き裂発生強度クライテリオンとしての一般性	23
2.3 はく離き裂発生強度に及ぼす製膜法および被着体の影響	25
2.3.1 試験方法および応力解析方法	25
2.3.2 試験結果	29
2.3.3 製膜法の影響	31
2.3.4 被着体の影響	31
2.4 結言	33
第 2 章の参考文献	34
第 3 章 薄膜/基板の界面端はく離強度に及ぼす内部応力の影響	37
3.1 緒言	37
3.2 機械的はく離強度試験	37
3.2.1 試験方法および応力解析方法	37
3.2.2 試験結果および考察	41
3.3 内部応力の測定	44
3.3.1 薄膜の内部応力	44
3.3.2 TiN 薄膜/Si 基板	44
3.3.3 Cu 薄膜	45

3.3.4	エポキシ層	46
3.4	内部応力を考慮した界面上の応力解析とはく離き裂発生クライテリオン	48
3.4.1	応力解析方法	48
3.4.2	内部応力による界面端近傍の応力分布	50
3.4.3	内部応力を考慮したはく離き裂発生時の応力分布	50
3.5	結言	54
	第3章の参考文献	56
第4章	薄膜/基板の界面端はく離の原子シミュレーション	57
4.1	緒言	57
4.2	シミュレーション材料	57
4.2.1	薄膜材料および基板材料	57
4.2.2	界面強度	59
4.3	薄膜はく離のシミュレーション方法	62
4.3.1	原子シミュレーション	62
4.3.2	局所の応力評価	65
4.3.3	連続体解析による応力解析(マクロ解析)方法	65
4.4	解析結果および考察	66
4.4.1	界面端からのはく離挙動	66
4.4.2	はく離き裂発生条件と線形破壊力学	69
4.4.3	界面強度の影響	74
4.4.4	格子定数のミスマッチの影響	74
4.5	不安定性解析によるはく離き裂発生クライテリオン	76
4.5.1	原子構造体の不安定変形開始条件および不安定変形モードの解析方法	76
4.5.2	はく離き裂発生クライテリオンおよび変形モード	79
4.6	結言	81
	第4章の参考文献	82
第5章	薄膜/基板界面のき裂に対するじん性	85
5.1	緒言	85
5.2	薄膜/基板への界面予き裂導入法	86
5.2.1	予き裂導入法のアイデア	86
5.2.2	製膜法による界面強度の相異	87
5.2.3	供試材作製プロセス	88

5.2.4	負荷方法	88
5.3	試験結果および考察	91
5.3.1	予き裂の導入	91
5.3.2	除荷によるき裂閉口	93
5.3.3	界面強度の破壊力学的評価	95
5.4	結言	97
	第5章の参考文献	98
第6章	接合面積が小さい材料/基板の界面はく離強度特性	99
6.1	緒言	99
6.2	接合面積が小さい材料/基板の界面はく離試験法	99
6.2.1	試験片の作製	99
6.2.2	試験装置および負荷方法	100
6.3	試験結果および考察	104
6.3.1	試験片 A のはく離挙動	104
6.3.2	領域 II における中断試験結果	108
6.3.3	試験片 B のはく離挙動	110
6.3.4	はく離エネルギー	112
6.4	結言	114
	第6章の参考文献	115
第7章	結論	117
	発表論文および講演	121
	謝辞	125

第1章 緒論

薄膜と基板の界面強度を評価する方法は、いくつも提案されている．もっとも簡便な方法は、粘着テープを薄膜に貼り付け、それをはがしたときに薄膜がはがれるか否かを調べるテープテスト [1, 2] である．この方法では、薄膜がはがれたか否かがわかるだけで、界面強度を定量的に測定することはできない．より定量的な方法として、スクラッチテスト [1–5] がある．この方法では、先端の丸い硬質の針を用いて荷重を増加させながら薄膜の表面を引掻き、薄膜が破壊したときの荷重により強度を評価する．この他にも、薄膜の一端をつかんで引きはがすピールテスト [6, 7]、薄膜に平らな円盤を接着し、それを垂直方向に引張って薄膜をはく離させる引張法 [8]、薄膜に棒を接着し、棒に薄膜と平行な荷重を加え、曲げモーメントによりはく離させる引き倒し法 [9, 10] などが用いられている．いずれの方法においても薄膜がはがれたときの荷重や応力により強度を評価する．これらの評価法は、簡便性に優れているが、界面強度の力学的評価にはなっていない．試験中の薄膜や基板の塑性変形や破断によって、評価された強度値に界面の強度以外の因子が含まれる．また、後述のように界面には特殊な応力分布が生じ、それが界面破壊に大きな影響を及ぼしているが、それに対する力学的配慮がなされていない．このため、評価された強度値は、試験片形状や寸法、負荷に強く依存する．すなわち、力学的強度クライテリオンとしての一般性が欠如している．

図 1.1 に模式的に示すように、はく離き裂は界面と表面の会合部である界面端から発生

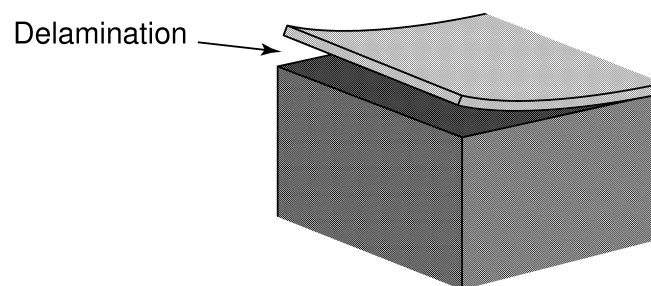


Fig. 1.1 Schematic illustration of delamination from interface edge between thin film and substrate.

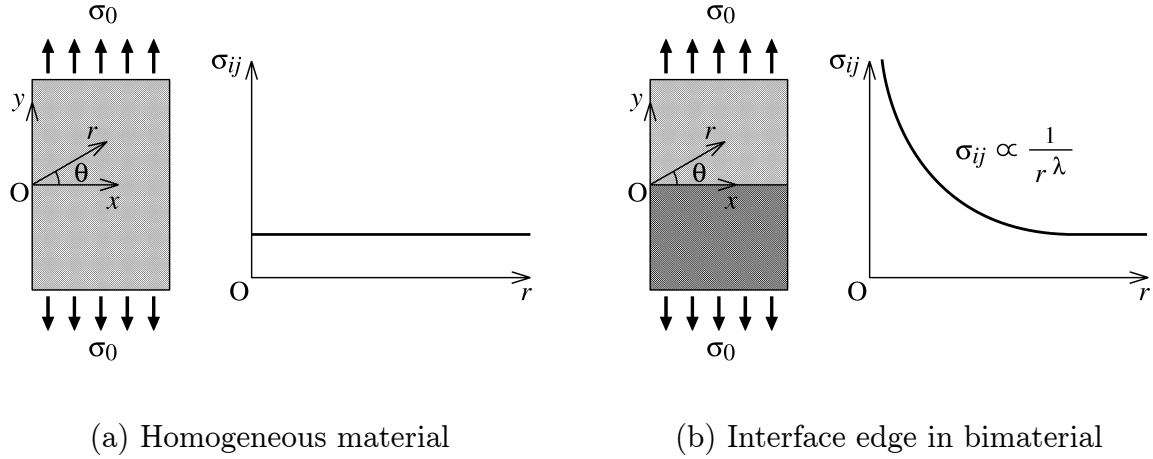


Fig. 1.2 Schematic diagrams showing the free edge effect.

することが多い。これは、以下の力学的要因のためである。図 1.2(a) に示すように、均質材に遠方引張応力が負荷されている場合には、変形は均一であるため、図中に示したように材料内部で応力は一定である。一方、図 1.2(b) に示すように、異なる 2 つの材料の接合体に引張応力が負荷されている場合は、両材料の弾性係数の相異によって、同じ遠方応力においても個々の材料によって変形状態が異なる。その変形ミスマッチは両材が接合する界面の周辺における変形状態を複雑にするため、図中に示すように界面端では応力が高くなる。弾性を仮定した理想的な解析では、応力、 σ_{ij} 、の分布は

$$\sigma_{ij} = \frac{H}{r^\lambda} f_{ij}(\theta) \quad (1.1)$$

で表される [11–13]。(r, θ) は界面端を原点とする極座標、 H は応力場の強さを表すパラメータ、 λ は界面を構成する材料の組合せと界面端形状に依存する定数であり、 $f_{ij}(\theta)$ は θ の関数である。 λ の値によっては、 $r \rightarrow 0$ の極限で応力が無限大となる応力特異性を示す。これをフリーエッジ効果という。この効果のため、界面端ははく離き裂の優先的な発生箇所となる。したがって、界面強度はこのような応力集中場に対する破壊抵抗性として評価する必要がある。とくに、微細構造物においては、はく離き裂発生が破壊に直結するため、その強度・信頼性評価において、界面端からのはく離き裂発生クライテリアを明らかにすることがもっとも重要である。

マクロな構造物に対しては、均質材中のき裂先端における応力特異性との類似性から、界面端の特異場を考慮した界面強度評価 (破壊力学的概念に基づいた評価) が行われており、一定の成功を収めている。例えば、接着継手 [14–16] や電子デバイスのプラスチックパッケージ [17–20] などに対して、その界面強度の定量的評価が行われている。しかし、構造物の寸法と応力分布には相似則がある。薄膜の膜厚が薄くなると、図 1.3 に示すよう

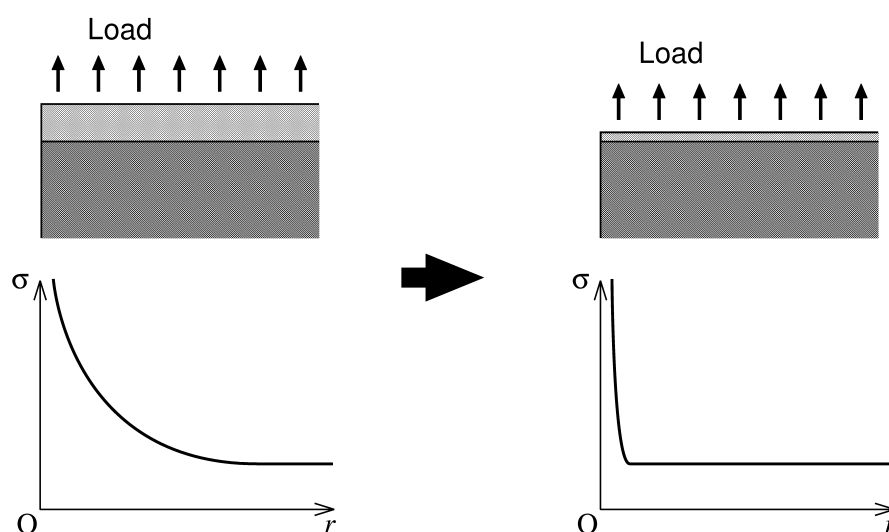


Fig. 1.3 Schematic diagrams showing the effect of film thickness on stress distribution along interface.

に界面端近傍の応力集中場 (特異応力場) の領域寸法が小さくなる [21]. 大規模集積回路 (LSI) などに用いられている厚さがサブミクロン～ナノメートルオーダーの薄膜では, 応力集中はサブミクロン～ナノメートルオーダーの局所領域に限定される. ここでは, 薄膜を例に述べたが, 膜厚以外の方向の寸法も微小な材料に対しても, 基本的には同様なことがいえる. このような場合には, 局所の応力集中が実際に界面端からのはく離き裂発生を律則しているか否かは明らかでない. 換言すると, 薄膜や微小材料の界面はく離に対しては, 支配する力学法則が明らかになっていない.

本研究の目的は, 寸法がサブミクロン～ナノメートルオーダーの薄膜・微小材料の界面はく離を支配する力学法則を明らかにすることである.

界面強度を評価するには, 界面を構成する両材料に対して制御された負荷を与える必要がある. 従来から, マクロ材の界面に対しては, 二重片持はり (DCB) 試験, 端面切欠曲げ (ENF) 試験, 4点曲げ試験, ブラジルナツツサンドイッチ試験などの標準的な試験法が確立されている [15, 22–24]. しかし, 薄膜や微小材料に対しては, 材料をつかむこと自体が難しく, これらの試験法をそのまま用いることができない. 近年になって, 薄膜に対する負荷方法として, ナノインデンテーション技術を利用したもの [25–30], 膜の内部応力をはく離駆動力として利用するもの [31–36], マクロ材の界面に対して用いられている4点曲げ試験を薄膜界面に適用したもの [37, 38] などの検討が進められているが, 力学的に充分ではない. この他にも, 評価する材料に応じて様々な方法 [39–49] が試みられている. また, 界面端からのはく離き裂発生を対象とした方法が少ない [35, 48, 49]

ことや、薄膜には製膜する過程で大きな内部応力(残留応力)が生じる [50–52] が、内部応力がはく離き裂発生に及ぼす影響を正確に考慮したものがほとんどない [35] ことも大きな問題である。本研究では、剛性の高いカンチレバーを用いて薄膜の変形を拘束したままはく離させることにより、従来の方法の欠点を取り除いたはく離き裂発生試験法を確立する。さらに、負荷形態や膜厚を調整することで、界面上の応力分布形状や内部応力の状態を変えられることに着目し、はく離き裂発生を支配する力学法則について検討する。

膜厚方向のみならず全方向の寸法が微小な材料では、薄膜と比べて応力分布が複雑になる [53, 54]。しかし、これまでに提案されている方法の多くは、膜厚以外の方向には大きな寸法を持つ材料に対して用いられる試験方法であり、全方向の寸法が微小な材料に対する界面強度評価法はほとんどない [41, 55, 56]。それは、接合面積の小さい材料界面にコントロールされたはく離駆動力を与え、かつ、変形や破壊に関する力学的情報を正確に観測することが困難であったためである。近年、原子間力顕微鏡 (AFM) や走査型トンネル顕微鏡 (STM) に代表される走査型プローブ顕微鏡 (SPM) 技術の発展により、材料表面の原子レベルでの観測が可能になった [57]。とくに、AFM は、原子間力が測定できることから、機械的特性評価 [56, 58] にも利用され始めており、さらなる研究の発展が期待されている。本研究では、AFM に従来困難であった微小な横方向荷重の制御・測定が可能な負荷装置を組み込んだ試験機を用いて、全方向の寸法が微小な材料を基板からはく離させる試験法を開発する。

界面強度評価を行うためには、界面上の応力を精度良く解析する必要がある。マクロ材の応力解析には、有限要素法 (FEM) や境界要素法 (BEM) などの連続体力学に基づいた数値解析法が用いられる [59]。これらの手法は、寸法がサブミクロンオーダー以上の構造物に対しては大きな威力を発揮する。しかし、将来のデバイスへの使用が予想されるナノメートルオーダーの厚さの薄膜 (ナノ薄膜) では、原子構造が応力場に大きな影響を及ぼすと予想される。このような場合には、連続体近似に基づく解析の有効性は保証されていない。一方、分子動力学法に代表される原子シミュレーションを用いると、破壊過程を詳細に再現できるのみならず、局所領域における応力を調べることができる。これまでに、原子シミュレーションにより界面の強度特性を解明しようとする研究がいくつか行われている [60–63]。しかし、界面端からはく離き裂発生に関する力学的な検討は行われていない。本研究では、ナノ薄膜と基板の界面端からはく離き裂発生に関する原子シミュレーションを行い、力学的クライテリアについて検討する。

界面端から発生したき裂は界面に沿って進展することが多い。また、製造プロセス中あるいは使用時に生じた界面き裂が、疲労や種々の環境条件下において徐々に進展し、やがて致命的な破壊へと至るケースも存在する。したがって、界面強度の総合的理解には、

はく離き裂の発生のみならず，進展に対する抵抗を評価することも重要である．界面き裂に対するじん性を評価するには，界面に鋭い予き裂を導入する必要がある．しかし，マクロ材と違い，薄膜と基板の界面に精度良く予き裂を導入する方法がないことが強度試験を行う上での大きなネックとなっている．本研究では，薄膜と基板の界面に鋭い予き裂を導入する方法を開発し，薄膜と基板の界面き裂に対するじん性を評価する．

LSI は，スーパーコンピュータ，パソコン，家電製品，携帯電話やゲーム機などにわたる多くの電子機器に用いられており，さらにその活用範囲を広げつつある [64–66]．また，LSI の製造プロセスで用いられるフォトリソグラフィなどの微細構造作製技術を基に，微小なセンサーやアクチュエータなどの様々なデバイスを小型化・集積化したマイクロ・ナノマシンに関する研究が活発に行われている [67, 68]．さらに，自己組織化を利用して作製された量子ドットや量子細線などを，将来のデバイスとして実用化しようとする研究も進んでいる [69, 70]．これらの微細構造物の特徴として，多くの異材界面を有しており，その強度が必ずしも十分でないことが挙げられる．このことが製品開発の上で大きな弊害となっている．例えば，低抵抗化とエレクトロマイグレーション耐性向上に対応して，LSI の配線材料として実用化されている銅 (Cu) 薄膜は，シリコン (Si) との拡散を防ぐために用いられるバリアメタル薄膜との界面強度が低く，製造プロセス中に生じる界面はく離が問題となっている．また，配線容量低下のために，従来のシリコン酸化膜 (SiO_2) に代わる層間絶縁膜として実用化が試みられている各種低誘電率材料 (Low- k 材料) は，ダマシン配線プロセスにおける機械的強度や界面強度が十分でなく，デバイスの高性能化に向けたさらなる技術開発が待望されている [64]．

このように，新たな材料や構造が提案される度に，界面強度の問題がクローズアップされる．製品開発の効率化のためには，各種材料の界面強度データベースを構築しておく必要がある．そのためには，界面強度を試験片形状や寸法に依存しない一般性を有する力学量として評価する必要がある．このような工業的なニーズを満足する界面強度評価技術を確立することも，本研究の目的である．

本研究では，寸法がサブミクロン～ナノメートルオーダーの薄膜・微小材料の界面はく離強度特性を力学的に明らかにすることを目的としている．

本論文は，本章を含めて全 7 章から構成される．第 2 章では，厚さがサブミクロンオーダーの薄膜 (サブミクロン薄膜) と基板の界面端からのはく離き裂発生強度を力学的に評価する手法を確立する．Cu 薄膜と窒化チタン (TiN) 薄膜の界面端からのはく離き裂発生に関する実験と解析より，評価の有効性について検討する．さらに，はく離き裂発生強度に及ぼす製膜法および被着体の影響を明らかにする．

第3章では、サブミクロン薄膜と基板の界面端からのはく離き裂発生に及ぼす内部応力の影響について検討する。Cu/TiN 界面端からのはく離き裂発生試験と内部応力測定の結果を基に、外部荷重と内部応力の双方を考慮した界面端近傍の応力分布を求め、はく離き裂発生クライテリオンを明らかにする。

第4章では、モデルポテンシャルを用いたナノ薄膜と基板の界面端からのはく離き裂発生に関する原子シミュレーションより、はく離き裂発生の力学的クライテリオンについて検討する。とくに、脆性的なはく離に対するマクロ解析の適用可能性について詳述する。

第5章では、製膜法による薄膜と基板の界面強度の違いを利用することで従来の方法の欠点を取り除いた界面予き裂導入法の開発について述べた後、サブミクロン Cu 薄膜と Si 基板の界面き裂に対するじん性評価について述べる。

第6章では、先駆的な試みとして、原子間力顕微鏡 (AFM) を改造した試験装置を用いて行った全方向の寸法が微小な材料に対する界面強度評価試験法の開発について述べる。Si 基板上に堆積したタングステン (W) 微小材料の界面強度について検討する。

第7章に、各章で得られた結果について総括する。

第1章の参考文献

- [1] 吉田貞史, 薄膜, 培風館, pp. 104-106, 1990.
- [2] L. Eckertova, 薄膜物性入門, 内田老鶴圃, pp. 231-233, 1998.
- [3] G. H. Lee, M. Cailler, S. C. Kwon, Adhesion studies of magnetron-sputtered copper films on nickel substrates: Effects of substrate surface pretreatments, *Thin Solid Films*, Vol. 185, pp. 21-33, 1990.
- [4] S. Baba, A. Kikuchi, A. Kinbara, A microtribometer for measurement of friction and adhesion of coatings, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Vol. 4, pp. 3015-3017, 1986.
- [5] S. Venkataraman, D. L. Kohlstedt, W. W. Gerberich, Continuous microscratch measurements of the practical and true works of adhesion for metal/ceramic systems, *Journal of Materials Research*, Vol. 11, pp. 3133-3145, 1996.
- [6] Y. H. Kim, N. J. Chaug, N. J. Chou, J. Kim, Adhesion of titanium thin film to oxide substrates, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Vol. 5, pp. 2890-2893, 1987.
- [7] A. J. Kinloch, C. C. Lau, J. G. Williams, The peeling of flexible laminated, *International Journal of Fracture*, Vol. 66, pp. 45-70, 1994.
- [8] 堀内次男, 山口十六夫, 金原粲, 金蒸着膜のガラス基板への付着強度, *真空*, Vol. 11, pp. 285-289, 1968.
- [9] D. W. Butler, A simple film adhesion comparater, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, Vol. 3, pp. 979-980, 1970.
- [10] 菊地章, 馬場茂, 金原粲, 金属蒸着膜の付着力測定, *真空*, Vol. 25, pp. 258-262, 1982.
- [11] D. B. Bogy, Edge-bonded dissimilar orthogonal elastic wedges under normal and shear loading, *Journal of Applied Mechanics*, Vol. 35, pp. 460-466, 1968.
- [12] D. B. Bogy, Two edge-bonded elastic wedges of different materials and wedge angles under surface tractions, *Journal of Applied Mechanics*, Vol. 38, pp. 377-386, 1971.
- [13] V. L. Hein, F. Erdogan, Stress singularities in a two-material wedge, *International Journal of Fracture Mechanics*, Vol. 7, pp. 317-330, 1971.

- [14] E. D. Reedy Jr., T. R. Guess, Butt joint tensile strength: Interface corner stress intensity factor prediction, *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 9, pp. 237-251, 1992.
- [15] J. S. Wang, Z. Suo, Experimental determination of interfacial toughness curves using brazil-nut-sandwiches, *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol. 38, pp. 1279-1290, 1990.
- [16] H. L. Groth, Stress singularities and fracture at interface corners in bonded joints, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 8, pp. 107-113, 1988.
- [17] 服部敏雄, 坂田荘司, 初田俊雄, 村上元, 応力特異場パラメータを用いた接着界面強度評価, 日本機械学会論文集 A, Vol. 54, pp. 597-603, 1988.
- [18] T. Hattori, S. Sakata, G. Murakami, A stress singularity parameter approach for evaluating the interfacial reliability of plastic encapsulated LSI devices, *Journal of Electronic Packaging*, Vol. 111, pp. 243-248, 1989.
- [19] 池田徹, 菰原裕二, 宮崎則幸, プラスチックパッケージにおける界面き裂のはく離限界, 日本機械学会論文集 A, Vol. 66, pp. 1533-1540, 2000.
- [20] X. Dai, M. V. Brillhart, P. S. Ho, Assessment of adhesion reliability for plastic flip-chip packaging, *Adhesion Measurement of Films and Coatings*, Vol. 2, pp. 219-234, 2001.
- [21] T. L. Becker Jr., J. M. McNancy, R. M. Cannon, R. O. Ritchie, Limitations on the use of the mixed-mode delaminating beam test specimen: Effects of the size of the region of K-dominance, *Mechanics of Materials*, Vol. 25, pp. 291-308, 1997.
- [22] J. W. Hutchinson, Z. Suo, Mixed mode cracking in layered materials, *Advances in Applied Mechanics*, Vol. 29, pp. 63-191, 1992.
- [23] A. G. Evans, J. W. Hutchinson, Y. Wei, Interface adhesion: Effect of plasticity and segregation, *Acta Materialia*, Vol. 47, pp. 4093-4113, 1999.
- [24] A. G. Evans, Interface adhesion: Measurement and analysis, *Adhesion Measurement of Films and Coatings*, Vol. 2, pp. 1-18, 2001.
- [25] D. B. Marshall, A. G. Evans, Measurement of adherence of residually stressed thin films by indentation. I. Mechanics of interface delamination, *Journal of Applied Physics*, Vol. 56, pp. 2632-2638, 1984.

- [26] C. Rossington, A. G. Evans, D. B. Marshall, B. T. Khuri-Yakub, Measurement of adherence of residually stressed thin films by indentation. II. Experiments with ZnO/Si, *Journal of Applied Physics*, Vol. 56, pp. 2639-2644, 1984.
- [27] M. D. Kriese, W. W. Gerberich, N. R. Moody, Quantitative adhesion measures of multilayer films: Part I. Indentation mechanics, *Journal of Materials Research*, Vol. 14, pp. 3007-3018, 1999.
- [28] M. D. Kriese, W. W. Gerberich, N. R. Moody, Quantitative adhesion measures of multilayer films: Part II. Indentation of W/Cu, W/W, Cr/W, *Journal of Materials Research*, Vol. 14, pp. 3019-3026, 1999.
- [29] W. W. Gerberich, D. E. Kramer, N. I. Tymiak, A. A. Volinsky, D. F. Bahr, M. D. Kriese, Nanoindentation-induced defect-interface interactions: Phenomena, methods and limitations, *Acta Materialia*, Vol. 47, pp. 4115-4123, 1999.
- [30] 中佐啓治郎, 加藤昌彦, 張東坤, 田坂圭一郎, エッジインデンテーション法による溶射皮膜のはく離強度評価, *材料*, Vol. 47, pp. 413-419, 1998.
- [31] A. Bagchi, G. E. Lucas, Z. Suo, A. G. Evans, A new procedure for measuring the decohesion energy for thin ductile film on substrates, *Journal of Materials Research*, Vol. 9, pp. 1734-1741, 1994.
- [32] A. Bagchi, A. G. Evans, Measurements of the debond energy for thin metallization lines on dielectrics, *Thin Solid Films*, Vol. 286, pp. 203-212, 1996.
- [33] A. V. Zhuk, A. G. Evans, J. W. Hutchinson, G. M. Whitesides, The adhesion energy between polymer thin films and self-assembled monolayers, *Journal of Materials Research*, Vol. 13, pp. 3555-3564, 1998.
- [34] J. C. Hay, E. G. Liniger, X. H. Liu, Measurements of interfacial fracture energy in microelectronic multilayer applications, *Adhesion Measurement of Films and Coatings*, Vol. 2, pp. 205-217, 2001.
- [35] A. Kinbara, E. Kusano, T. Kamiya, I. Kondo, O. Takenaka, Evaluation of adhesion strength of Ti films on Si(100) by the internal stress method, *Thin Solid Films*, Vol. 317, pp. 165-168, 1998.
- [36] L. P. Buchwalter, Relative adhesion measurement for thin film microelectronic structures. Part II, *Adhesion Measurement of Films and Coatings*, Vol. 2, pp. 19-47, 2001.

- [37] R. H. Dauskardt, M. Lane, Q. Ma, N. Krishna, Adhesion and debonding of multi-layer thin film structures, *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 61, pp. 141-162, 1998.
- [38] M. Lane, R. H. Dauskardt, Adhesion and reliability of copper interconnects with Ta and TaN barrier layers, *Journal of Materials Research*, Vol. 15, pp. 203-211, 2000.
- [39] M. P. de Boer, W. W. Gerberich, Microwedge indentation of the thin film fine line-I. Mechanics, *Acta Materialia*, Vol. 44, pp. 3196-3175, 1996.
- [40] M. P. de Boer, W. W. Gerberich, Microwedge indentation of the thin film fine line-II. Experiment, *Acta Materialia*, Vol. 44, pp. 3177-3187, 1996.
- [41] M. P. de Boer, M. D. Kriese, W. W. Gerberich, Investigation of a new fracture mechanics specimen for thin film adhesion measurement, *Journal of Materials Research*, Vol. 12, pp. 2673-2685, 1997.
- [42] 大宮正毅, 井上裕嗣, 岸本喜久雄, 雨海正純, マルチステージピール試験による Cu 薄膜の界面はく離強度評価, 日本機械学会材料力学部門講演会講演論文集, pp. 245-246, 2002.
- [43] 神谷庄司, 木村浩樹, 山辺基一郎, 坂真澄, 阿部博之, “ひさし”で測る基板上の薄膜の機械的性質, 日本機械学会 2001 年度年次大会講演論文集 (I), pp. 277-278, 2001.
- [44] H. Takahashi, S. Kamiya, M. Saka, H. Abe, Fracture toughness of the interface between CVD diamond film and silicon substrate in the relation with methane concentration in the source gas mixture, *Diamond and Related Materials*, Vol. 10, pp. 760-764, 2001.
- [45] H. S. Yang, F. R. Brotzen, D. L. Callahan, Electrostatic adhesion testing of electronic metallizations, *Review of Scientific Instruments*, Vol. 68, pp. 2542-2545, 1997.
- [46] H. M. Jensen, The blister test for interface toughness measurement, *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 40, pp. 475-486, 1991.
- [47] H. M. Jensen, M. D. Thouless, Effect of residual stresses in the blister test, *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 30, pp. 779-795, 1993.
- [48] 北村隆行, 澁谷忠弘, 上野貴司, 薄膜界面強度評価法の開発と先進 LSI 用銅薄膜のはく離への適用, 日本機械学会論文集 A, Vol. 66, pp. 1568-1573, 2000.

- [49] T. Kitamura, T. Shibutani, T. Ueno, Crack initiation at free edge of interface between thin films in advanced LSI, *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 69, pp. 1289-1299, 2002.
- [50] J. Bottiger, J. Chevallier, P. Kringhoj, K. O. Schweitz, Stresses in thin films, *Adhesion Aspects of Thin Films*, Vol. 1, pp. 1-16, 2001.
- [51] R. Koch, The intrinsic stress of polycrystalline and epitaxial thin metal films, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 6, pp. 9519-9550, 1994.
- [52] 馬来国弼, 薄膜の内部応力の推定法と発生原因, 応用物理, Vol. 57, pp. 1856-1867, 1988.
- [53] 古口日出男, 藤石明, 小林雅隆, 矢田敏夫, 異材接合体の基本解を用いた境界要素法による三次元応力解析, 日本機械学会論文集 A, Vol. 59, pp. 230-236, 1993.
- [54] 古口日出男, 村本隆, 井原郁夫, 角部を有する三次元異材接合体の応力特異性, 日本機械学会論文集 A, Vol. 64, pp. 232-240, 1998.
- [55] S. Kamiya, H. Takahashi, M. Saka, H. Abe, Direct measurement of the adhesive fracture resistance of CVD diamond particles, *Journal of Electronic Packaging*, Vol. 120, pp. 367-371, 1998.
- [56] 河合晃, 川上喜章, 原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた微細探針走査法によるフォトレジスト微細パターンの接着性解析, 日本接着学会誌, Vol. 36, pp. 2-9, 2000.
- [57] 森田清三, 走査型プローブ顕微鏡, 丸善, 2000.
- [58] 加藤昌彦, 中佐啓治郎, D. Tokachichu, 宮垣大輔, AFM によるスパッタ薄膜の摩擦力測定, 日本機械学会材料力学部門講演会講演論文集, pp. 631-632, 2002.
- [59] 結城良治, 石川晴雄, 岸本喜久雄, 許金泉, 界面の力学, 培風館, 1993.
- [60] M. I. Baskes, J. E. Angelo, C. L. Bisson, Atomistic calculations of composite interfaces, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol. 2, pp. 505-518, 1994.
- [61] K. Gall, M. F. Horstemeyer, M. V. Schilfgaarde, M. I. Baskes, Atomistic simulations on the tensile debonding of an aluminum-silicon interface, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 48, pp. 2183-2212, 2000.

- [62] 須賀唯知, 船橋章, 高橋裕, 分子動力学的手法による界面き裂の解析, 日本機械学会論文集 A, Vol. 57, pp. 678-685, 1991.
- [63] 久保司郎, 中田匡浩, 大路清嗣, 石井晃弘, 分子動力学法を用いた異種接合材の界面き裂先端近傍の変形と破壊の解析, 日本機械学会論文集 A, Vol. 65, pp. 560-566, 1999.
- [64] 福岡雅夫, Si-ULSI 技術の現状と将来展望, 応用物理, Vol. 71, pp. 964-969, 2002.
- [65] 菅原活郎, 福田宏, 超 LSI プロセッシング, 培風館, 1995.
- [66] 原央, ULSI プロセス技術, 培風館, 1997.
- [67] 江刺正喜, システム LSI の差異化技術へ 3 次元構造や異種材料技術を導入, 日経マイクロデバイス, 9 月号, pp. 125-136, 2001.
- [68] 小野崇人, 江刺正喜, MEMS から NEMS へ, 応用物理, Vol. 71, pp. 982-988, 2002.
- [69] 横山直樹, 栗野祐二, 菅原充, 中田義昭, 大島利雄, 化合物半導体ナノテクノロジーの現状と将来展望, 応用物理, Vol. 71, pp. 975-981, 2002.
- [70] 村田好正, 尾関雅志, 野崎眞次, 自己組織化プロセス技術, 培風館, 1999.

第2章 薄膜/基板の界面端はく離強度特性

2.1 緒言

微細構造物は、薄膜を積層することにより形成されており、異材界面を有している。異材界面の界面端では、変形の不マッチによる影響によって応力集中が生じる。界面を構成する材料の組合せと界面端形状によって、界面端で応力が発散する応力特異性が現れることもある [1-3]。その応力集中のため、界面端は破壊の起点になりやすい [4-7]。実際に、大規模集積回路 (LSI) 配線用金属薄膜として実用化されている銅 (Cu) 薄膜では、窒化チタン (TiN) などのバリアメタル薄膜との界面端から生じるはく離が製造プロセス上の問題となっている。

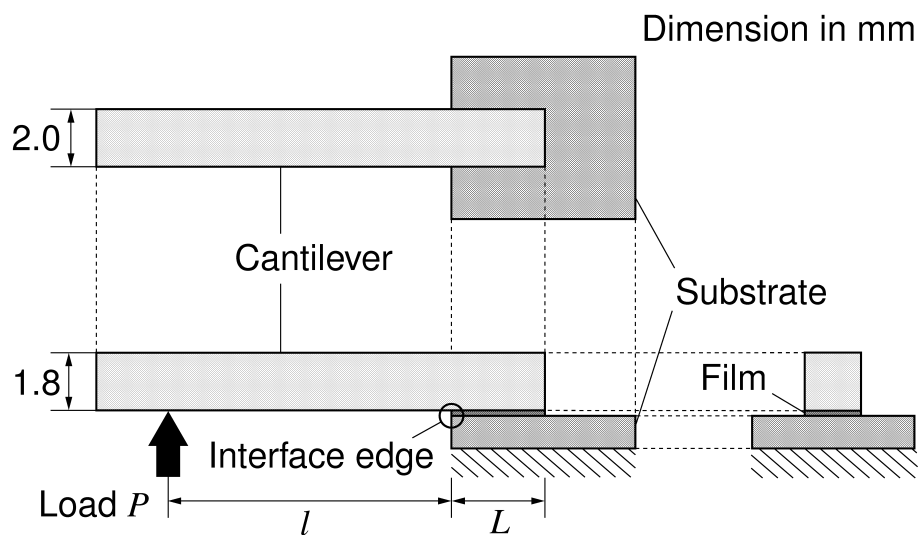
構造物の寸法が小さくなると、応力集中場 (特異応力場) の領域寸法はそれに応じて小さくなり [8]、厚さがサブミクロンオーダーの薄膜 (サブミクロン薄膜) では、界面端近傍の応力集中領域は 100 nm のオーダーである。このような場合、界面端近傍の応力集中場が、実際にはく離き裂発生を支配しているか否かは明らかでない。

本章では、サブミクロン薄膜と基板の界面端からのはく離き裂発生強度を力学的に評価することを目的として、Cu/TiN 界面端からのはく離き裂発生について実験と解析を行った。また、はく離き裂発生強度に及ぼす製膜法および被着体の影響について検討した。

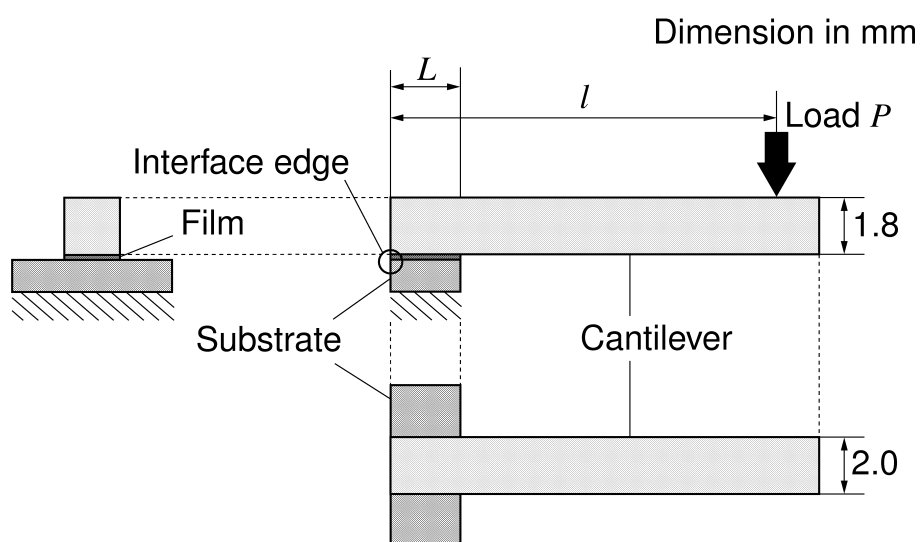
2.2 界面端からのはく離き裂発生強度評価法

2.2.1 機械的はく離強度試験法

図 2.1 に、薄膜/基板界面の機械的強度評価法を示す。後述のように、はく離き裂発生のクライテリオンとしての有効性を検証するため 2 種類の方法を考案した。図 (a) の試験をタイプ I、図 (b) の試験をタイプ II と表記する。タイプ I では、薄膜を製膜した材料を正形状の小片に切断し、ステンレス製カンチレバーをエポキシ系接着剤により界面端に対して垂直に接合した。薄膜に比べて十分な剛性を有する基板とカンチレバーで薄膜をはさみ込むことにより、薄膜の変形を拘束している。また、カンチレバーと接合していない薄膜部分を除去した。これは、試験中における薄膜の塑性変形や破壊を防止する



(a) Type I test



(b) Type II test

Fig. 2.1 Specimen and loading system.

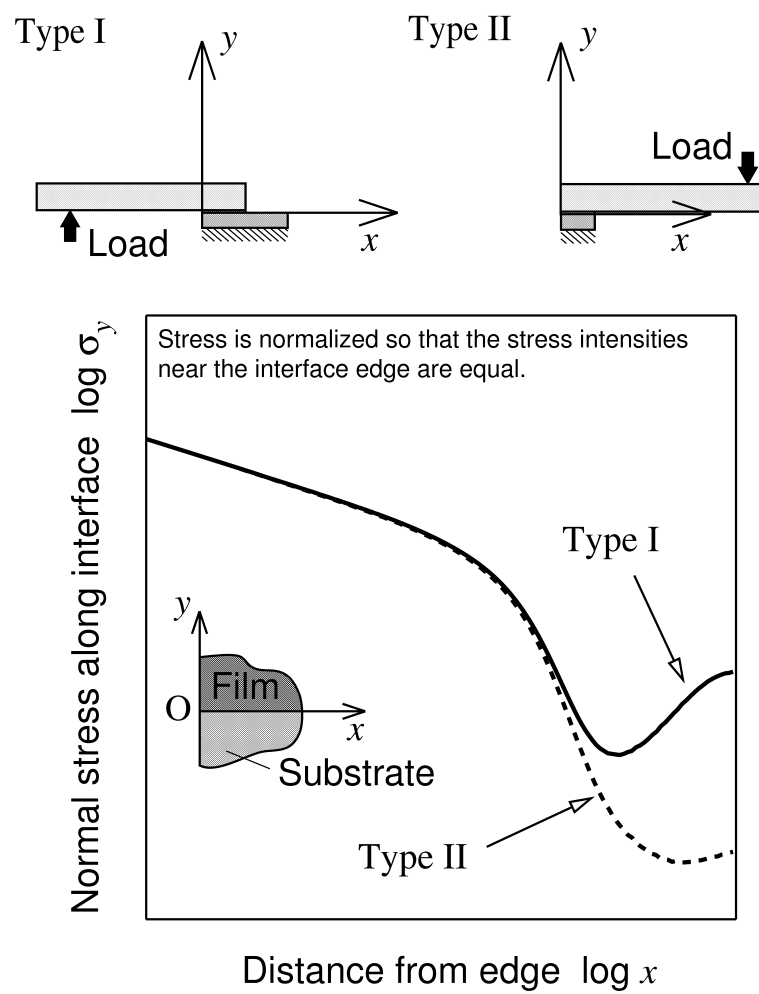


Fig. 2.2 Schematic diagram showing stress distributions along the interface between film and substrate in Type I and Type II.

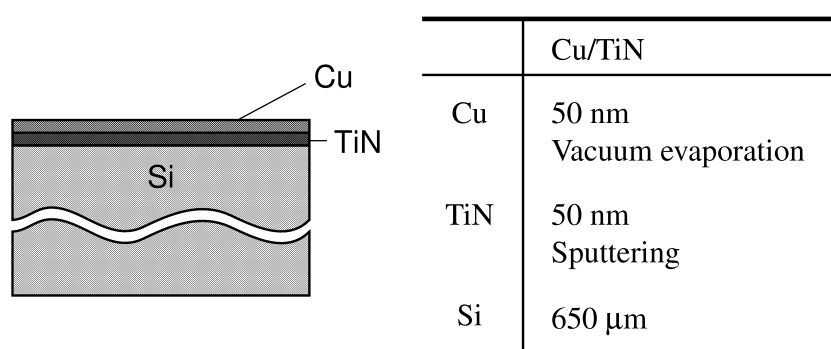


Fig. 2.3 Multi-layered thin films and their thickness.

ためである。タイプ II では、材料を長方形の薄片に切断し、カンチレバーを図 2.1(b) のように接合した。タイプ I と同様にカンチレバーによる接合部分以外の薄膜は除去した。両試験とも、材料端部から l 離れた位置に、薄膜に接合されたカンチレバーに対して垂直な荷重を加えることにより、界面端部に曲げモーメントが加わる。したがって、図中に丸印で示した界面端部に強い垂直引張応力が負荷される。

これらの 2 タイプの試験において、強度評価の対象としている薄膜と基板の界面上に生じる垂直応力、 σ_y 、の分布を図 2.2 に模式的に示す。横軸は、界面端からの距離、 x 、である。界面端 ($x = 0$) に近づくにつれて σ_y が増加し、界面端近傍では大きな引張応力集中が生じる。図の σ_y は界面端部近傍の応力集中域で両者が一致するように無次元化している。端部近傍では両者の分布は等しく、応力集中域を越えた遠方ではタイプ I の方がタイプ II よりも σ_y が大きい。すなわち、タイプの異なる負荷方式によって界面端から遠方の σ_y 分布を変えた試験になっており、両タイプの試験から得られるはく離き裂発生時の応力分布を比較することで、はく離き裂発生の支配因子を明らかにすることができる。

2.2.2 試験片および試験装置

図 2.3 に供試材の構成を示す。厚さ 650 μm のシリコン (Si) ウエハ (表面: (100) 面) 上に、バリア材として用いられる TiN を膜厚 50 nm となるようにスパッタリングにより製膜した。その上に Cu 薄膜を真空蒸着により 50 nm 堆積させた。Cu の製膜には 1.3×10^{-3} Pa の真空を用い、蒸発にはタングステンワイヤによる抵抗加熱法を用いた。

作製した蒸着材料を切断して界面端を生成した。材料の切断は、Si 基板にダイヤモンドペンで切欠きを導入し、結晶面にそってへき開させることにより行った。切断面の電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, 日立製作所製 S4500) 写真を図 2.4 に示す。端部はほぼ平坦であり、界面に割れや損傷は見られない。

この材料に対して、図 2.1(a) と (b) に示すタイプ I とタイプ II の 2 種類の試験片を作

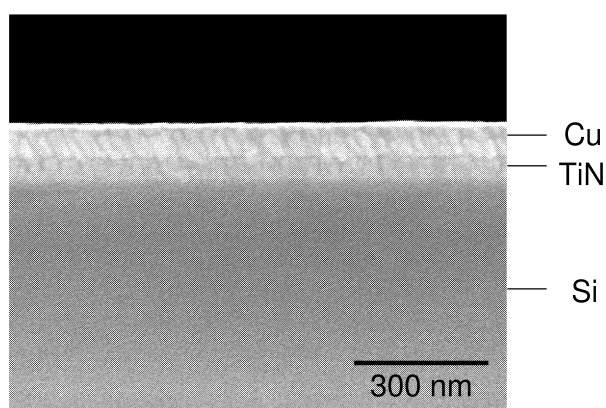


Fig. 2.4 FE-SEM micrograph of interface edge.

Table 2.1 Specimen size.

	L , mm	l , mm
Cu/TiN(I)-1	2.9	7
Cu/TiN(I)-2	2.7	7
Cu/TiN(II)-1	2.8	10
Cu/TiN(II)-2	2.3	10
Cu/TiN(II)-3	2.6	10

製した．表 2.1 に全試験片の接合部長さ， L ，と材料端部と荷重点の距離， l ，を示す．なお，両試験タイプとも，複数 (2 ～ 3 回) の試験を行い，再現性について確認した．

低荷重の負荷が可能な電磁力を利用した負荷方式の微小圧縮試験機 (島津製作所製 MCTE-500，定格：5 N，制御精度：10 mN) により，図 2.1 のようにカンチレバーに対して垂直な荷重， P ，を一定の速度 (0.2 N/s) で負荷した．試験装置全体と負荷部近傍の写真を図 2.5 に示す．このときの荷重点変位， u_y ，を差動トランスを用いた変位測定装置 (測定分解能：0.01 μm) により測定した．試験は，室温および大気中で行った．

2.2.3 試験結果

図 2.6 に荷重， P ，と荷重点変位， u_y ，の関係を示す (試験片 Cu/TiN(II)-1)． P の増加に伴い u_y が増加し， P が 2.45 N (図中の \times 点) に達したときに急速に全面はく離した．はく離発生時まで， $P - u_y$ 曲線に大きな非線形性は認められない．この傾向は他の試験でも同様であった．実験より得られたはく離荷重 (\times 点の荷重)， P_C ，を表 2.2 に示す．カンチレバーによる変形拘束が有効に働き，薄膜の変形や破壊を伴わずにはく離したと考えられる．

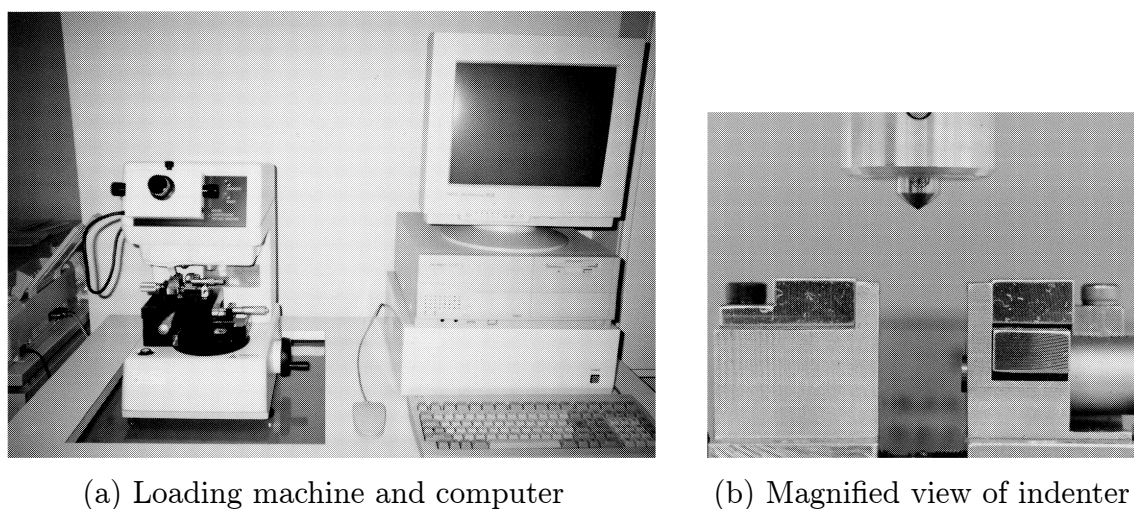


Fig. 2.5 Testing device.

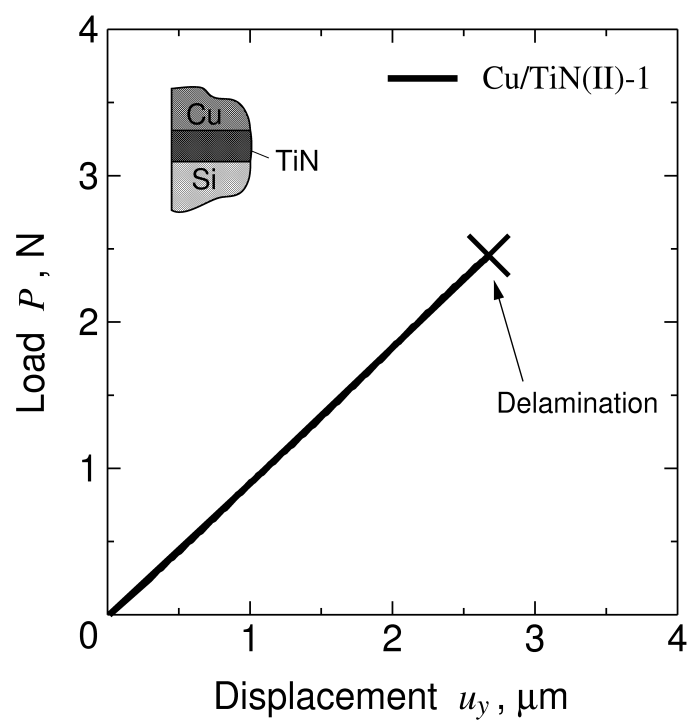


Fig. 2.6 Load-displacement curve.

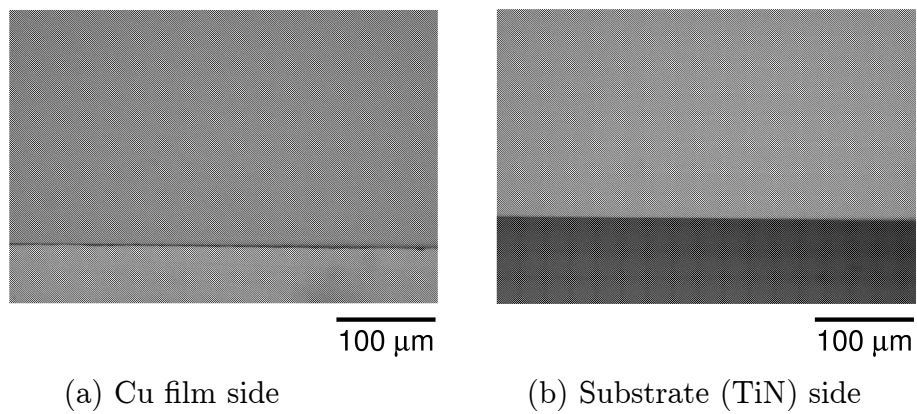


Fig. 2.7 Fracture surface near the interface edge.

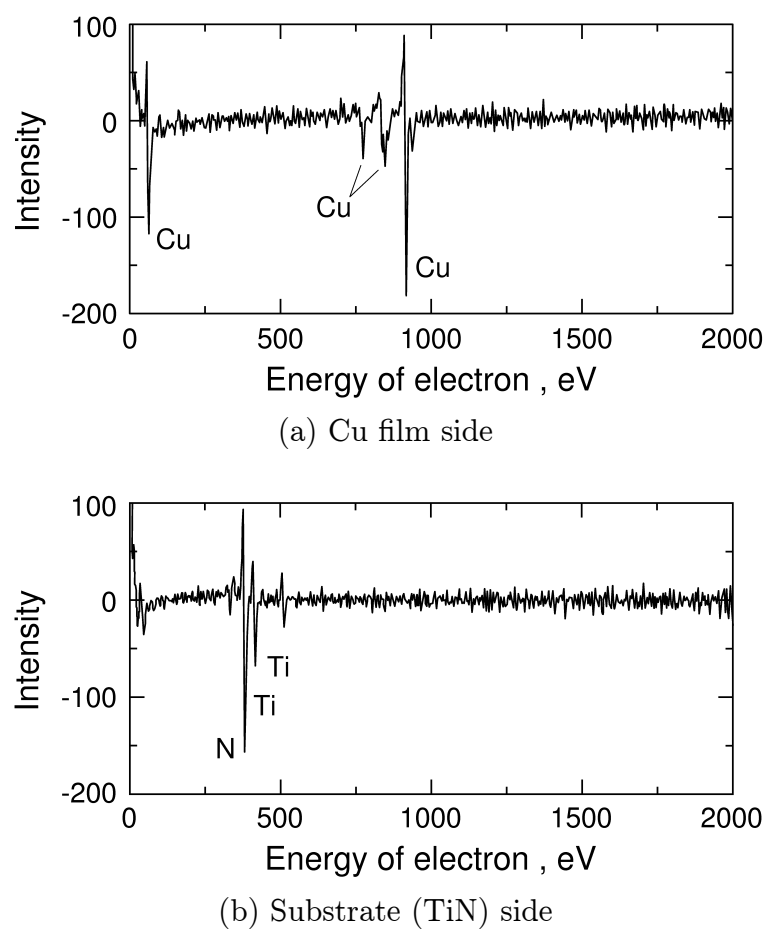


Fig. 2.8 Auger electron spectrum on the fracture surface.

Table 2.2 Delamination load.

	P_C , N
Cu/TiN(I)-1	2.25
Cu/TiN(I)-2	2.05
Cu/TiN(II)-1	2.45
Cu/TiN(II)-2	1.68
Cu/TiN(II)-3	1.87

はく離試験後の薄膜側と基板側の界面端近傍の光学顕微鏡写真を図 2.7 に示す. また, オージェ電子分光法 (AES) により, 破断面の元素分析を行った. 図 2.8 に示すスペクトルにおいて, 薄膜側では Cu のピークのみが検出され, チタン (Ti) や窒素 (N) は検出されない. 一方, 基板側では Ti と N が検出され, Cu は検出されない. これらは, はく離き裂が Cu/TiN 界面端から発生し, 界面に沿って伝ばしたことを示している. さらに, はく離面は平坦であり, 薄膜の破断は認められない.

2.2.4 界面上の応力分布とはく離き裂発生強度評価

はく離き裂が発生したときの界面上の応力分布を調べるために, 境界要素法 (BEM) による 2 次元弾性応力解析を行った. なお, 多層構造を有する薄膜に対して高精度な応力解析を行うため, 特異性を 1 階下げた境界積分方程式を用いた離散化を行なっている [9].

図 2.9(a) と (b) にタイプ I とタイプ II のメッシュ分割を示す. 各試験片の接合部長さ, L (図 2.1 および表 2.1 参照), の相異も考慮して, 試験に用いた試験片と同様の形状および寸法を用いて試験ごとに応力を評価した. はく離き裂が発生した Cu/TiN 界面端近傍は, 応力集中域となるためメッシュを他の場所よりも細かく分割し, 要素の最小寸法は 1 nm に設定した. Si 基板下面には変位拘束条件を課し, カンチレバーの端部に表 2.2 に示したはく離荷重, P_C , を負荷した. 解析は平面ひずみを仮定し, 表 2.3 に示す弾性定数を用いた [10–14].

試験片 Cu/TiN(I)-1 のはく離き裂発生時における界面上の垂直応力, σ_y , とせん断応力, τ_{xy} , の分布を図 2.10 に示す. 界面端近傍で σ_y および τ_{xy} の集中が生じている. しかし, τ_{xy} は σ_y に比べて 1 オーダ程度小さく, はく離き裂発生は主に σ_y の集中によってもたらされたと考えられる. 界面端近傍の σ_y の分布を図 2.11 に両対数線図で示す. 図には 2 回の試験 (Cu/TiN(I)-1 と Cu/TiN(I)-2) の結果を併せて示している. 両試験から得られた応力分布は良く一致しており, 信頼性の高い結果が得られている. 界面端近傍では, σ_y と界面端からの距離, x , の関係が両対数線図上で直線となる領域が存在し, 特

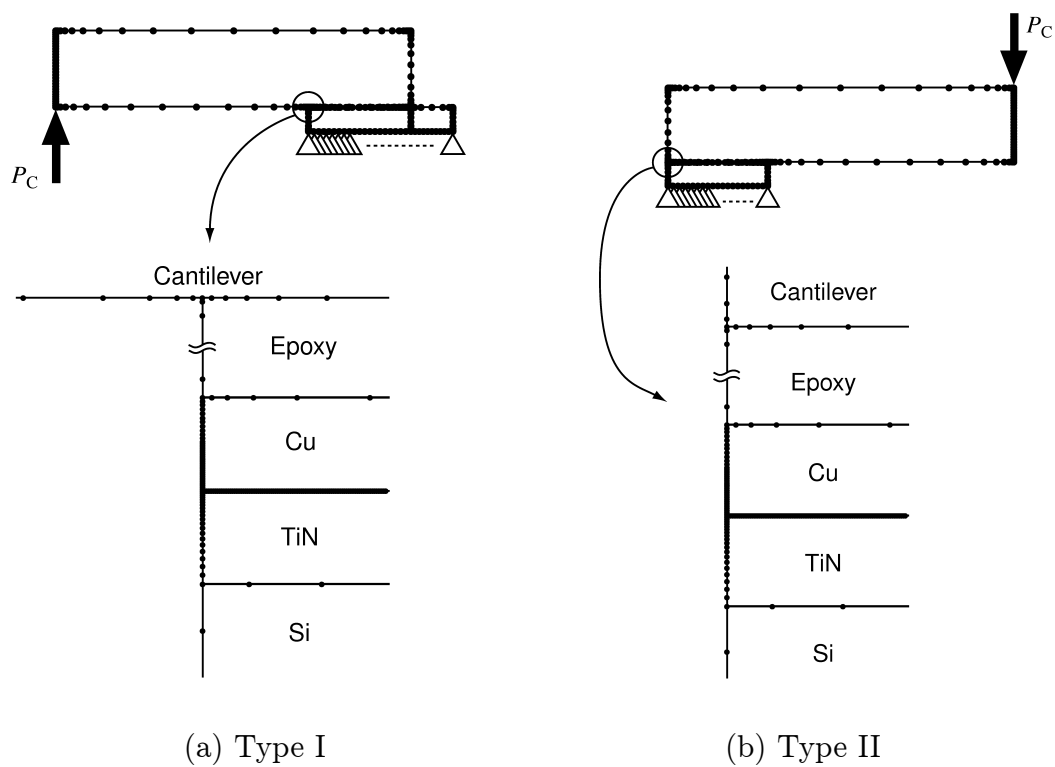


Fig. 2.9 Mesh divisions and boundary conditions for BEM analysis.

Table 2.3 Elastic constants.

	E , GPa	ν
Cu	129	0.34
Si	130	0.28
TiN	195	0.30
Ta	186	0.34
SiO ₂	70	0.20
SiN	304	0.24
Epoxy	2.5	0.30
Stainless steel	200	0.30

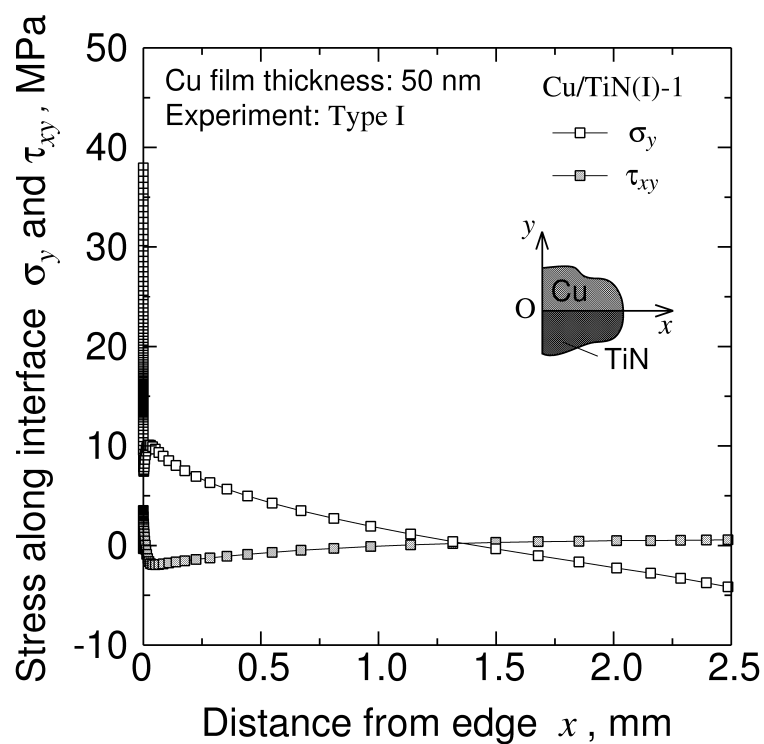


Fig. 2.10 Distributions of σ_y and τ_{xy} along the interface at the delamination.

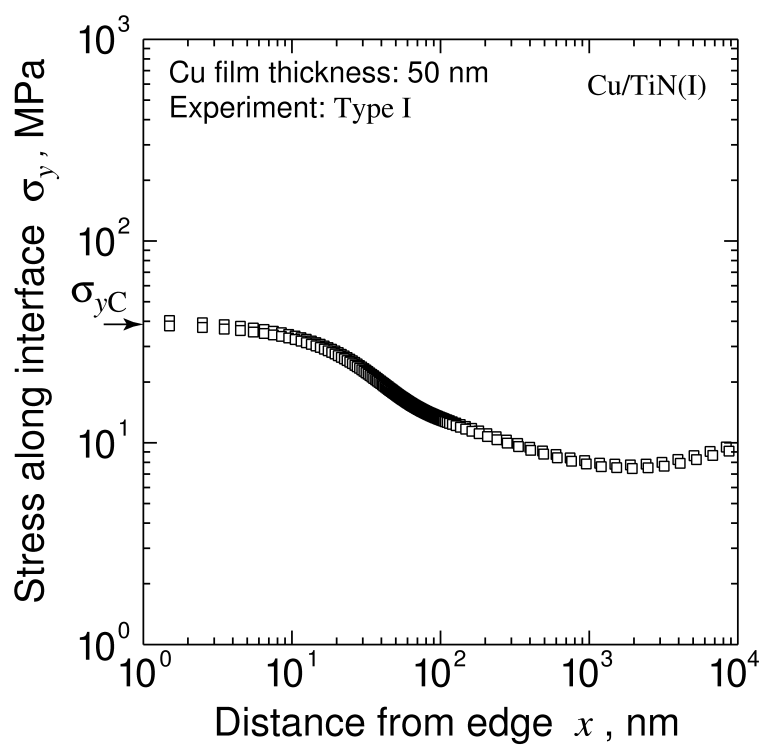


Fig. 2.11 Distributions of σ_y near the interface edge at the delamination.

異場となっている．このとき応力分布は次式で表される．

$$\sigma_y = \frac{H}{x^\lambda} \quad (2.1)$$

ここで， H は応力場の強さを表すパラメータであり， λ は界面を構成する材料の組合せと界面端形状から求められる応力特異性の指数である．本材界面端 (Cu/TiN，接合端部角度： $90^\circ-90^\circ$) の場合， λ は 0.02 であり [2]，応力特異性は小さく，この領域ではほぼ σ_y が一定とみなせる．この σ_y 一定領域外では， σ_y は急激に小さくなる．したがって，特異場が支配する領域 ($\sigma_y - x$ 関係の直線領域) を σ_y 集中領域と考え，はく離強度をこの領域の応力で評価する．界面端にもっとも近い要素 ($x = 1.5 \text{ nm}$) における応力を界面端はく離応力， σ_{yC} ，と定義すると， σ_{yC} は約 39.5 MPa である．なお， σ_{yC} は，はく離き裂発生時の H 値， H_C ，と 1 対 1 の対応関係を有している．すなわち，両者は等価であり， H_C は，約 $26.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.02}$ である．

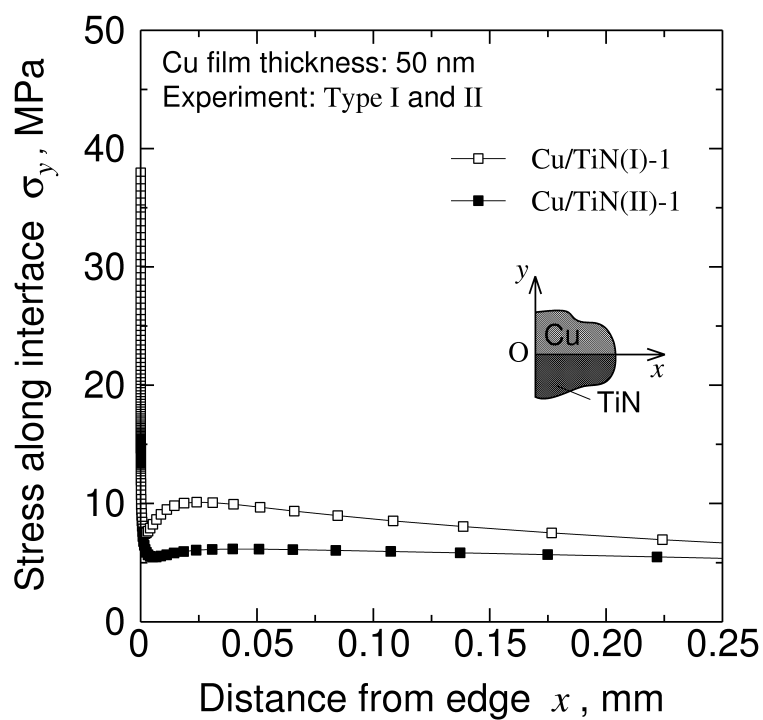
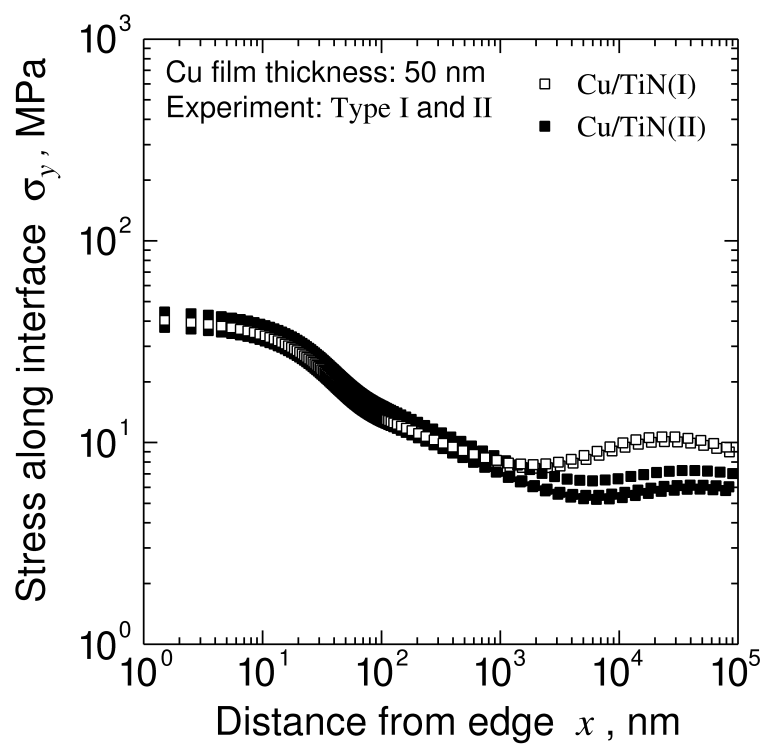
2.2.5 はく離き裂発生強度クライテリオンとしての一般性

線形破壊力学では，材料のき裂進展抵抗をき裂先端近傍の特異応力場を表す力学パラメータ (例えば応力拡大係数， K) を用いて評価する [15]．き裂長さや試験片形状を変えた多くの実験より，材質が同じであればき裂進展開始の臨界応力拡大係数， K_C ，は同じ値になることが明らかになっている．これは，き裂が進展を開始する力学量 (き裂進展開始のクライテリオン) として K_C が一般性を有するということである．

薄膜の界面端からのはく離き裂発生を支配する力学量として，界面端はく離応力， σ_{yC} (あるいはそれと等価なはく離き裂発生時の特異場パラメータ， H_C)，が一般性を有するためには， σ_{yC} が試験片形状や負荷方法によらない界面固有の特性値 (クライテリオン) であることを示す必要がある．そこで，試験片形状と負荷方法が異なるタイプ I とタイプ II の試験から得られるはく離き裂発生時の界面端近傍の垂直応力， σ_y ，分布の比較を行った．

図 2.12 に，両タイプの試験 (Cu/TiN(I)-1 と Cu/TiN(II)-2) から得られたはく離き裂発生時の σ_y 分布を示す．タイプ II の試験においても，界面端近傍で σ_y の集中が生じており，この応力集中がはく離を支配していると考えられる．しかし，界面端近傍を除く界面上の大部分の応力分布は，タイプ I と大きく異なっている．すなわち，タイプ II はタイプ I とは負荷状態が大きく異なる試験となっている．

図 2.13 に，界面端近傍の σ_y 分布を両対数線図で示す．図にはすべての試験の結果を併せて示している．それぞれの試験タイプに対して複数回行った試験の結果は良く一致しており，本試験の再現性が高いことがわかる．タイプ I とタイプ II の σ_y 分布は界面端近傍の応力集中域で非常に良く一致している．はく離き裂発生時において，遠方の負荷が

Fig. 2.12 Distributions of σ_y along the interface at the delamination.Fig. 2.13 Distributions of σ_y near the interface edge at the delamination.

異なっているとしても端部近傍の応力分布が等しいことから、界面端のはく離き裂発生は、端部の応力場の強さ (σ_{yC}) によって規定されている。すなわち、 σ_{yC} ははく離き裂発生を支配する力学量であり、 σ_{yC} によるはく離強度評価が一般性を有している。

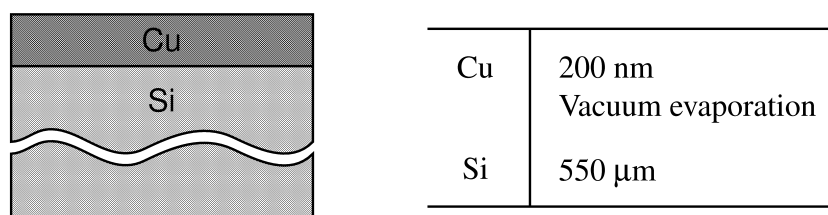
本評価法は、界面端からのはく離き裂発生を1つのパラメータ (σ_{yC}) で評価することができ、かつ、構造物の形状や境界条件によらず有効である。したがって、本評価法によって界面が固有に持つ特性値である σ_{yC} を測定しておけば、LSIのような複雑な構造物を設計する際にも、界面に生じる応力を評価することで、 σ_{yC} 値によりはく離き裂の発生を予測することができる。ただし、界面端部からのはく離き裂発生は端部の負荷モード比 (引張応力とせん断応力の比) に依存することが知られている [16]。ここでは、引張応力がはく離を支配するケースを対象としたが、実用的には対象となるモード比に対するクライテリオンを本論文で提案する方法と類似のものによって評価する必要がある。

2.3 はく離き裂発生強度に及ぼす製膜法および被着体の影響

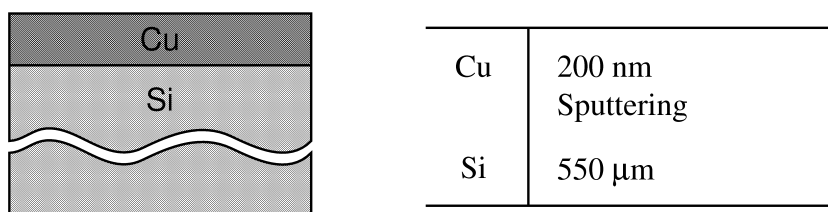
2.3.1 試験方法および応力解析方法

供試材の構成を図 2.14 に示す。図 (a) と (b) は、厚さ $550\ \mu\text{m}$ の Si 基板 (表面 : (100) 面) 上に膜厚 $200\ \text{nm}$ の Cu 薄膜を1層のみ堆積したものである。はく離強度に及ぼす製膜法の影響を調べるため、Cu を抵抗加熱真空蒸着法 (a) とスパッタリング法 (b) の2種類の方法で製膜した。Cu を真空蒸着した材料を Cu(VE)/Si, スパッタリングで製膜した材料を Cu(SP)/Si と表記する。真空蒸着の条件は、前節に用いたものと同様であり、製膜には $1.3 \times 10^{-3}\ \text{Pa}$ の真空を用いた。ただし、膜厚は異なっている。スパッタリングによる製膜は、チャンバ内の圧力を $6.7 \times 10^{-6}\ \text{Pa}$ まで低下させた後、 $0.27\ \text{Pa}$ のアルゴン (Ar) 雰囲気中で行った。

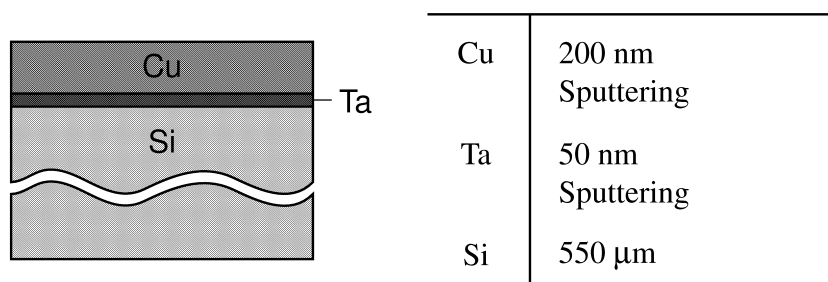
また、はく離強度に及ぼす被着体の影響を調べるため、図 (c) と (d) に示す材料を作製した。図 (c) は、Si 基板と Cu 薄膜の間にタンタル (Ta) 層を挿入したものである (Cu/Ta)。実際の LSI では Cu と Si 基板の間に生じる拡散が問題となるため、両者の間に拡散防止層が挿入されている。Ta はその1つである。厚さ $550\ \mu\text{m}$ の Si 基板 (表面 : (100) 面) 上に、Ta をスパッタリングにより $50\ \text{nm}$ 堆積し、その上に Cu をスパッタリングにより $200\ \text{nm}$ 堆積した。製膜は、チャンバ内の圧力を $2.3 \times 10^{-4}\ \text{Pa}$ まで低下させた後、 $0.8\ \text{Pa}$ の Ar 雰囲気中で行った。図 (d) は、Cu 薄膜/窒化シリコン (SiN) 薄膜/Si 基板の上に二酸化シリコン (SiO_2) 膜を堆積したものである (SiO_2/Cu)。厚さ $720\ \mu\text{m}$ の Si 基板 (表面 : (100) 面) 上に、SiN を化学気相成長法 (CVD) により $100\ \text{nm}$ 堆積し、その上に Cu をスパッタリングにより $200\ \text{nm}$ 堆積した。さらに、その上に SiO_2 をスパッタリングにより $500\ \text{nm}$ 堆積した。Cu の製膜条件は材料 Cu(SP)/Si の場合と同様であり、 SiO_2 の製膜は、チャ



(a) Cu(VE)/Si



(b) Cu(SP)/Si



(c) Cu/Ta

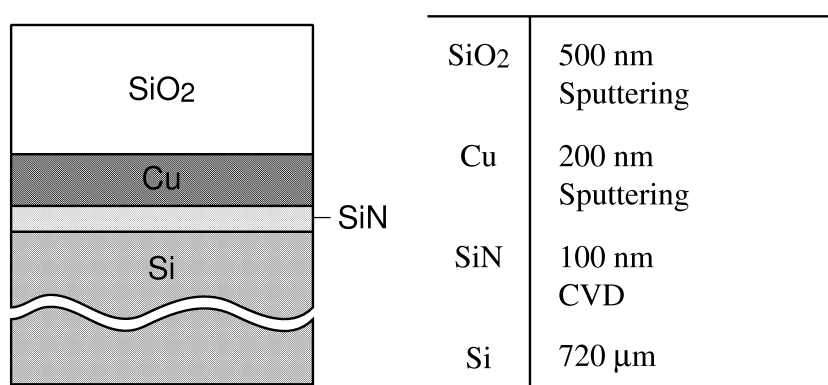
(d) SiO₂/Cu

Fig. 2.14 Multi-layered thin films and their thickness.

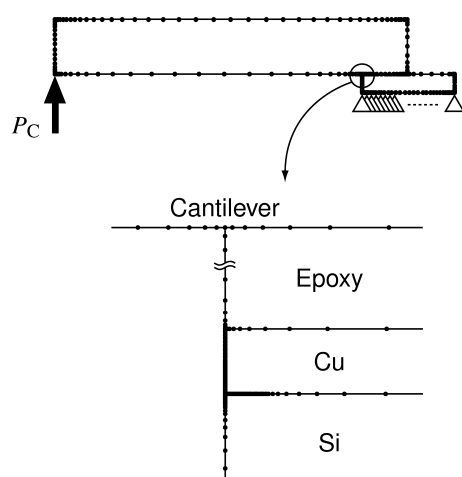
Table 2.4 Specimen size.

	L , mm	l , mm
Cu(VE)/Si-1	2.1	10
Cu(VE)/Si-2	2.0	10
Cu(SP)/Si-1	1.5	10
Cu(SP)/Si-2	1.5	10
Cu/Ta-1	1.3	10
Cu/Ta-2	1.7	10
Cu/Ta-3	2.2	10
SiO ₂ /Cu-1	2.3	10
SiO ₂ /Cu-2	2.7	10
SiO ₂ /Cu-3	2.8	10

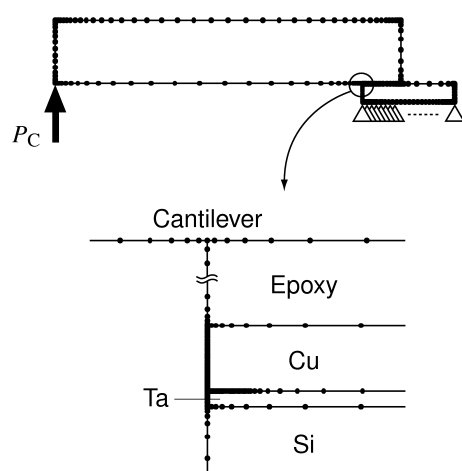
ンバ内の圧力を 2.3×10^{-4} Pa まで低下させた後、0.8 Pa の Ar 雰囲気中で行った。LSI では配線金属を保護したり、絶縁層を形成するため SiO₂ が Cu 膜の上につけられている。図 (d) はこれに対応したものである。なお、Cu/SiN 界面より SiO₂/Cu 界面の強度が低いため、ここでは後者の強度のみを評価している。

これらの材料に対して、図 2.1(a) に示すタイプ I の試験片を作製した。2.2.5 節の議論を基に、ここではタイプ I の試験のみを行った。表 2.4 に全試験片の接合部長さ、 L 、と材料端部と荷重点の距離、 l 、を示す。なお、それぞれの材料について、複数 (2 ~ 3 回) の試験を行い、再現性について確認した。電磁力負荷方式の微小圧縮試験機 (島津製作所製 MCTE-500, 定格 : 5 N, 制御精度 : 10 mN) により、図 2.1(a) のようにカンチレバーに垂直な荷重、 P 、を一定の速度 (0.2 N/s) で負荷した。このときの荷重点変位、 u_y 、を差動トランスを用いた変位測定装置 (測定分解能 : 0.01 μ m) により測定した。試験は、室温および大気中で行った。

はく離き裂が発生したときの界面上の応力分布を調べるために、BEM による 2 次元弾性応力解析を行った。図 2.15(a) ~ (c) に各試験片のメッシュ分割を示す。各試験片の L (図 2.1 および表 2.4 参照) の相異も考慮して、試験に用いた試験片と同様の形状および寸法を用いて応力を評価した。はく離き裂が発生した界面端近傍はメッシュを細かく分割し、要素の最小寸法は 1 nm に設定した。Si 基板下面は変位を拘束し、カンチレバーの端部にはく離荷重、 P_C 、を負荷した。解析は平面ひずみを仮定し、表 2.3 に示す弾性定数を用いた。



(a) Cu(VI)/Si and Cu(SP)/Si



(b) Cu/Ta

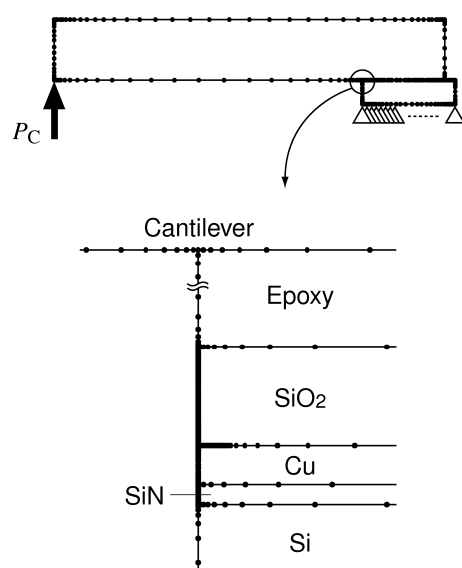
(c) SiO₂/Cu

Fig. 2.15 Mesh divisions and boundary conditions for BEM analysis.

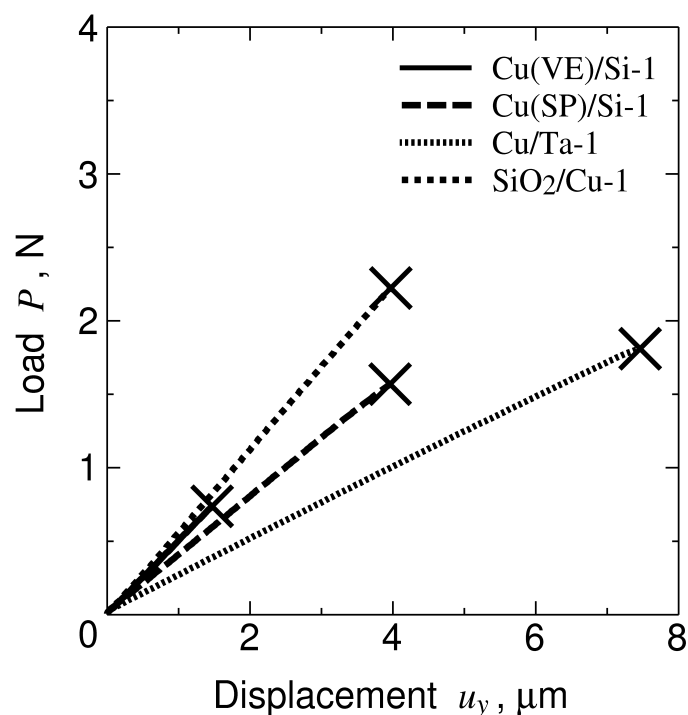


Fig. 2.16 Load-displacement curves.

2.3.2 試験結果

各試験片の荷重, P , と荷重点変位, u_y , の関係を図 2.16 に示す. すべての試験において, はく離き裂発生時まで大きな非線形性は認められない. 材料によりコンプライアンスが異なるのは, 主としての接合部長さ, L , の相異のためである.

実験より得られたはく離荷重, P_C , を表 2.5 に示す. 材料 Cu/Ta を除き, 複数回行った試験におけるばらつきは小さく, 本試験の再現性は高い. 材料 Cu/Ta の P_C のばらつきが大きいのは, 主に L の相異によるものである (表 2.4 参照).

はく離面の目視および光学顕微鏡観察より, 材料 Cu(VE)/Si および材料 Cu(SP)/Si では Cu と Si の界面ではく離が生じていることが明らかになった. また, 材料 Cu/Ta では Cu/Ta 界面ではく離が生じており, Ta/Si 界面に比べて Cu/Ta 界面の強度が低いことが判明した. 材料 SiO₂/Cu では, SiO₂/Cu 界面ではく離が生じており, SiO₂/Cu 界面が Cu/SiN 界面や SiN/Si 界面よりも弱い. なお, すべての試験片においてははく離面は平坦であり, 薄膜の破断は認められなかった.

Table 2.5 Delamination load.

	P_C , N
Cu(VE)/Si-1	0.747
Cu(VE)/Si-2	0.711
Cu(SP)/Si-1	1.57
Cu(SP)/Si-2	1.92
Cu/Ta-1	1.83
Cu/Ta-2	2.54
Cu/Ta-3	4.73
SiO ₂ /Cu-1	2.23
SiO ₂ /Cu-2	2.37
SiO ₂ /Cu-3	2.79

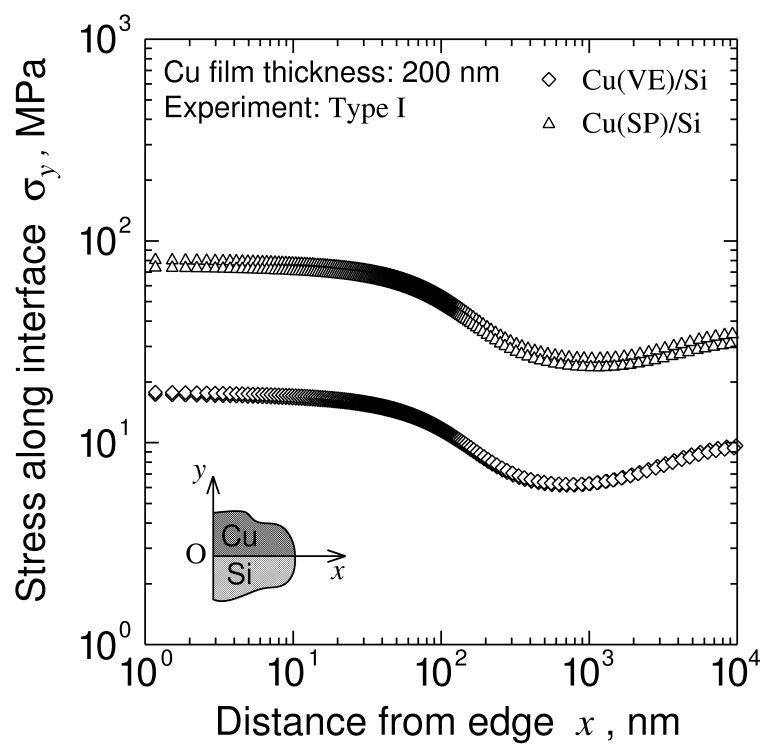
Fig. 2.17 Distributions of σ_y near the interface edge at the delamination.

Table 2.6 Delamination toughness.

	σ_{yC} , MPa
Cu(VE)/Si	17.5
Cu(SP)/Si	77.0
Cu/Ta	102.0
SiO ₂ /Cu	31.5

2.3.3 製膜法の影響

材料 Cu(VE)/Si と材料 Cu(SP)/Si のはく離き裂発生時における界面上の垂直応力, σ_y , の分布を図 2.17 に示す. 図にはすべての試験の結果を併せて示している. 各材料に対して複数回行った試験の結果は良く一致しており, 本試験の再現性は高い. 界面端近傍では応力が増加しており, σ_y がほぼ一定となる領域が存在する. この σ_y 一定領域外では σ_y が急速に低下することから, この領域を応力集中域と考えることができる. また, この領域が界面端からのはく離き裂発生を支配していると考えられる.

各材料の界面端はく離応力, σ_{yC} , の平均値を表 2.6 に示す. 膜構成によって大きく異なっている. Cu をスパッタリングにより製膜した材料 Cu(SP)/Si の界面強度は真空蒸着した材料 Cu(VE)/Si のその約 4 倍であり, 製膜法によって界面強度が大きく異なる. 真空蒸着による製膜では, 加熱による熱エネルギーによって原子を蒸発するのに対し, スパッタリングによる製膜では, ターゲットにイオン粒子を照射することにより運動量をターゲットに与え, その原子をはじき出す. したがって, スパッタリングされる原子のもつエネルギーは, 真空蒸着によって飛来する原子のもつエネルギーの約 100 倍程度に大きくなる [17]. スパッタリングで製膜した Cu 薄膜と Si 基板の界面強度が真空蒸着した Cu 薄膜のそれより大きいのは, 入射粒子が高いエネルギーを持つため, 基板表面で欠陥を発生させ, 結合エネルギーを高めるためである [18]. 本評価法により, その界面強度特性の違いを力学的に定量評価できた.

2.3.4 被着体の影響

材料 Cu(SP)/Si, Cu/Ta および SiO₂/Cu のはく離き裂発生時における界面上の垂直応力, σ_y , の分布を図 2.18 に示す. 図にはすべての試験の結果を併せて示している. 材料 Cu/Ta においても, Cu/Ta 界面端近傍で σ_y がほぼ一定であり, 界面端はく離応力, σ_{yC} , は約 102 MPa と評価できた. 材料 Cu/Ta では, 接合部長さ, L , の違いにより表 2.5 に示したはく離荷重, P_C , のばらつきが大きかったが, はく離き裂発生時の界面端近傍の

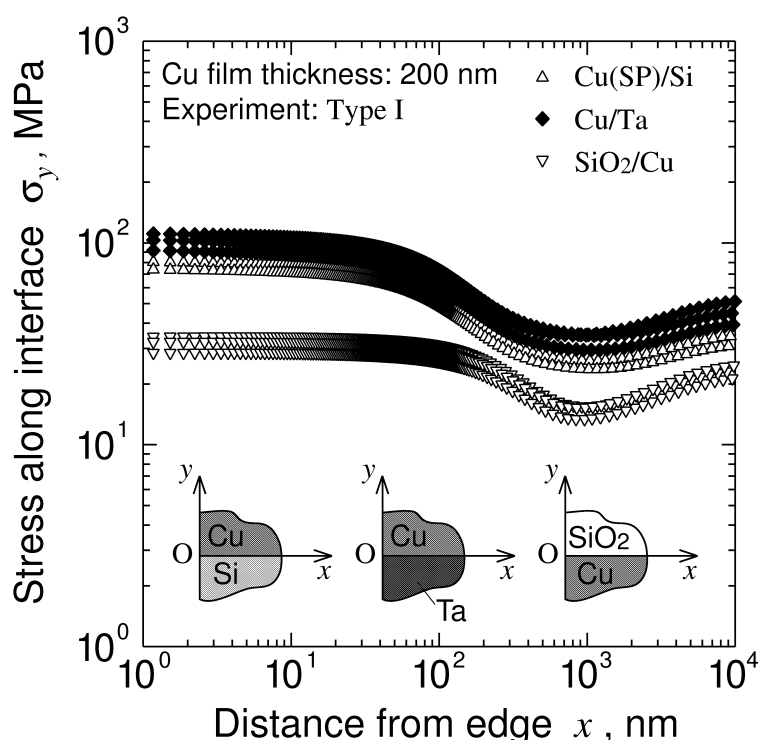


Fig. 2.18 Distributions of σ_y near the interface edge at the delamination.

σ_y 分布のばらつきは小さい. このことから, σ_{yC} によるはく離強度評価は一般性を有する優れた定量評価法であることがわかる. 材料 Cu/Ta の σ_{yC} は, 同じくスパッタリングで Cu 薄膜を製膜した材料 Cu(SP)/Si に比べて約 30% 高く, Cu 薄膜と Si 基板の間に Ta 層を挿入することで界面強度が大きく向上した. Ta 層は Si との拡散を防ぐバリア層としてだけでなく, 界面強度を高める接着層としての役割を果たすことができる.

材料 SiO₂/Cu の σ_y 分布においても, SiO₂/Cu 界面端近傍において, 他の材料組合せと同様に σ_y 分布がほぼ一定になり, σ_{yC} は約 31.5 MPa と評価された. これは, 材料 Cu(SP)/Si や材料 Cu/Ta と比べて極端に小さい. LSI 多層配線において絶縁層として用いられる SiO₂ 薄膜は, Cu 薄膜との界面強度が低く, 配線金属との界面においてははく離が発生しやすいことを示している.

なお, 本試験でははく離が生じた 3 つの組合せ (Cu/Si, Cu/Ta, SiO₂/Cu) のように, 金属/金属あるいは金属/セラミックスなどの弾性定数のミスマッチが比較的小さい組合せに対しては, 接合端部角度 90°–90° の界面端近傍では応力特異性が極めて小さいか存在しないことが多い [19]. このようなケースでは, 界面端の応力はほぼ一定となり, σ_y が界面端近傍の応力場を表す力学パラメータとなっている. しかし, 接合端部角度や材料の組合せによっては著しい応力特異性を示す場合もある. この場合, 特異応力場を一義的に表す量である特異場パラメータ, H , により評価することができると考えられる.

2.4 結言

本章では、サブミクロン薄膜と基板の界面端からのはく離き裂発生強度を力学的に評価することを目的として、Cu/TiN 界面端からのはく離き裂発生について実験と解析を行った。結果は以下のように要約できる。

- (1) はく離き裂は Cu/TiN 界面端から発生し、界面に沿って伝ばする。はく離面は平坦であり、薄膜の破断は認められない。
- (2) 試験のばらつきは小さく、信頼性の高い試験結果が得られた。
- (3) はく離き裂発生時の界面端応力、 σ_{yC} (界面端からの距離： $x = 1.5 \text{ nm}$)、は、約 39.5 MPa である。ただし、 σ_{yC} ははく離き裂発生時の特異場パラメータ、 H_C 、と 1 対 1 の対応関係があり、 H_C は、約 $26.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.02}$ である。
- (4) 負荷形態の異なる試験より、界面端から遠方の応力分布が異なる試験を実現した。両タイプのはく離き裂発生時応力は、界面端近傍の領域で一致し、界面端のはく離き裂発生は、端部の応力場の強さ (σ_{yC}) によって規定されていることが判明した。すなわち、 σ_{yC} ははく離き裂発生を支配する力学量であり、 σ_{yC} によるはく離強度評価が一般性を有している。

次に、本評価法を用いて、Cu 薄膜と基板のはく離き裂発生強度に及ぼす製膜法および被着体の影響について検討した。結果は以下のように要約できる。

- (5) σ_{yC} は、Cu を真空蒸着した材料 Cu(VE)/Si では約 17.5 MPa、スパッタリングで堆積した材料 Cu(SP)/Si では約 77.0 MPa である。スパッタリングによる材料の界面強度は真空蒸着した材料のその約 4 倍である。
- (6) Ta 薄膜の上にスパッタリングで Cu 薄膜を製膜した材料 Cu/Ta の σ_{yC} は、約 102 MPa である。これは、材料 Cu(SP)/Si に比べて約 30% 高い。
- (7) Cu 薄膜の上にスパッタリングで SiO₂ 薄膜を製膜した材料 SiO₂/Cu の σ_{yC} は、約 31.5 MPa である。これは、材料 Cu(SP)/Si や材料 Cu/Ta と比べて極端に小さい。

第2章の参考文献

- [1] D. B. Bogy, Edge-bonded dissimilar orthogonal elastic wedges under normal and shear loading, *Journal of Applied Mechanics*, Vol. 35, pp. 460-466, 1968.
- [2] D. B. Bogy, Two edge-bonded elastic wedges of different materials and wedge angles under surface tractions, *Journal of Applied Mechanics*, Vol. 38, pp. 377-386, 1971.
- [3] V. L. Hein, F. Erdogan, Stress singularities in a two-material wedge, *International Journal of Fracture Mechanics*, Vol. 7, pp. 317-330, 1971.
- [4] 服部敏雄, 坂田荘司, 初田俊雄, 村上元, 応力特異場パラメータを用いた接着界面強度評価, 日本機械学会論文集 A, Vol. 54, pp. 597-603, 1988.
- [5] T. Hattori, S. Sakata, G. Murakami, A stress singularity parameter approach for evaluating the interfacial reliability of plastic encapsulated LSI devices, *Journal of Electronic Packaging*, Vol. 111, pp. 243-248, 1989.
- [6] 北村隆行, 澁谷忠弘, 上野貴司, 薄膜界面強度評価法の開発と先進 LSI 用銅薄膜のはく離への適用, 日本機械学会論文集 A, Vol. 66, pp. 1568-1573, 2000.
- [7] T. Kitamura, T. Shibutani, T. Ueno, Crack initiation at free edge of interface between thin films in advanced LSI, *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 69, pp. 1289-1299, 2002.
- [8] T. L. Becker Jr., J. M. McNancy, R. M. Cannon, R. O. Ritchie, Limitations on the use of the mixed-mode delaminating beam test specimen: Effects of the size of the region of K-dominance, *Mechanics of Materials*, Vol. 25, pp. 291-308, 1997.
- [9] 荒井政大, 足立忠晴, 中山勝巳, 松本浩之, 境界要素法による弾性問題解析の高精度化, 日本機械学会論文集 A, Vol. 62, pp. 1212-1218, 1996.
- [10] 結城良治, 石川晴雄, 岸本喜久雄, 許金泉, 界面の力学, 培風館, p. 23, 1993.
- [11] F. Ericson, J. Schweitz, Mechanical properties of materials in microstructure, *Handbook of Micro/Nanotribology*, CRC Press LLC, 1999.
- [12] T. Hayashi, A. Matsumoto, M. Muramatsu, Y. Takahashi, K. Yamaguchi, Synthesis of Ti-N thin films prepared by dynamic ion mixing technique and their mechanical properties, *Thin Solid Films*, Vol. 349, pp. 199-204, 1999.

- [13] M. F. Ashby, D. R. H. Jones, 材料工学入門, 内田老鶴圃, pp. 36-37, 1999.
- [14] M. T. Kim, Influence of substrates on the elastic reaction of films for the microindentation tests, *Thin Solid Films*, Vol. 283, pp. 12-16, 1996.
- [15] 岡村弘之, 線形破壊力学入門, 培風館, 1976.
- [16] T. Shibutani, T. Tsuruga, Q. Yu, M. Shiratori, Interface strength between sub-micron thin films in opening and sliding delamination modes, *Proceedings of 2002 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, IMECE2002-EPP-3, 2002.
- [17] 応用物理学会編, 応用物理ハンドブック, 丸善, pp. 278-279, 1990.
- [18] L. Eckertova, 薄膜物性入門, 内田老鶴圃, pp. 231-233, 1998.
- [19] 結城良治, 許金泉, 劉金橋, 異材接合材の界面端応力特異性の解析, 生産研究, Vol. 44, pp. 206-210, 1992.

第3章 薄膜/基板の界面端はく離強度に及ぼす内部応力の影響

3.1 緒言

基板上に製膜された薄膜には大きな内部応力(残留応力)が存在する [1–4]. 金属薄膜の蒸着では, 基板上に小さな核が形成され, それが島状の結晶に成長し, 島どうしが合体して膜になるという過程 (Volmer-Weber 機構) を経ることが多い [2, 5]. 島が合体すると結晶粒界が形成されるが, 成長に伴って結晶粒界が消滅し, それに伴い体積収縮が生じる [3, 4]. また, 薄膜内に存在する空孔や空隙が焼鈍により表面に拡散して消滅することによっても体積収縮が生じる [4]. このような, 薄膜を堆積する過程で生じる原子構造のひずみに起因する内部応力を真性応力という. 薄膜と基板の格子定数の不一致やガスが不純物として薄膜中に取り込まれることなども真性応力が生じる原因となる [4]. 一方, 製膜時には蒸発源からの放射などによって薄膜や基板の温度が上昇する [4]. 製膜後, 基板温度を室温に下げると, 薄膜と基板の熱膨張係数の差により内部応力が発生する. これを熱応力という. これらの内部応力は, 薄膜/基板界面の応力状態に大きな影響を及ぼす [6]. しかし, 界面端からのはく離き裂発生強度に及ぼす内部応力の影響についてはほとんど検討されていない.

本章では, 銅 (Cu) 薄膜の厚さが 50 nm と 500 nm の材料を用意し, Cu/窒化チタン (TiN) 界面端からのはく離き裂発生試験および基板のたわみを測定する方法による薄膜の内部応力評価を行った. そして, 外部荷重と内部応力の双方が界面端近傍の応力分布に及ぼす影響を解析し, はく離き裂発生クライテリオンについて検討した.

3.2 機械的はく離強度試験

3.2.1 試験方法および応力解析方法

供試材の構成を図 3.1 に示す. 図 (a) は, 前章における材料 Cu/TiN である. 本章ではこれを材料 A と表記する. 厚さ 650 μm のシリコン (Si) 基板 (表面: (100) 面) 上に膜厚 50 nm の TiN 薄膜をスパッタリングにより堆積し, その上に Cu を 50 nm 真空蒸着したものである. 図 (b) は, 材料 A の Cu の膜厚を 500 nm に変えたものである. これを材

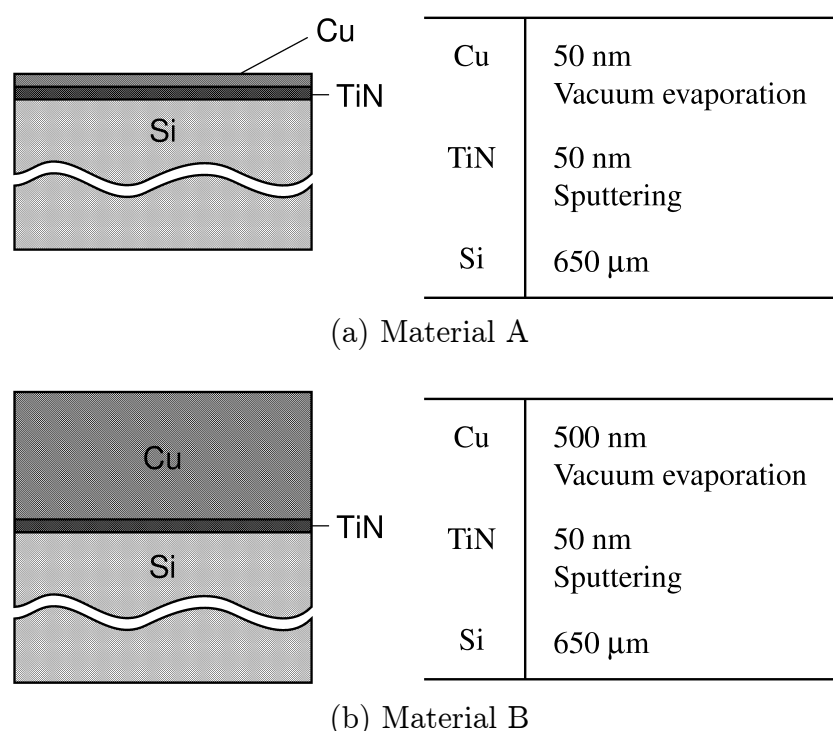


Fig. 3.1 Multi-layered thin films and their thickness.

料 B と表記する．材料 B の膜厚以外の製膜方法は，材料 A と同様であるため，両材料の Cu/TiN 界面の強度は同じと考えられる．Cu の製膜には 1.3×10^{-3} Pa の真空を用い，蒸発にはタングステンワイヤによる抵抗加熱法を用いた．

この膜厚の違う 2 つの材料に負荷が加わったとき，強度評価の対象としている Cu 薄膜と TiN 薄膜の界面端近傍に生じる垂直応力， σ_y ，の分布を図 3.2 に模式的に示す．横軸は，界面端からの距離， x ，である．界面端 ($x = 0$) に近づくにつれて σ_y が増加し，界面端近傍では大きな引張応力集中が生じる．図の σ_y は界面端部近傍の領域で両者が一致するように無次元化している．端部近傍では両者の分布は等しく，遠方では膜厚が厚い方が σ_y が大きい．すなわち，膜厚が厚い方が応力集中域が広い．なお，前章で示したように，本材料のはく離き裂発生は端部近傍の応力場により律則されている．したがって，膜厚の異なる両試験から得られるはく離き裂発生時の応力分布は界面端近傍の領域で一致すると考えられる．

材料 A に対する試験は前章で行ったので，本章では，材料 B に対して前章と同じく図 3.3(a) と (b) に示すタイプ I とタイプ II の 2 種類の試験を行った．表 3.1 に全試験片の接合部長さ， L ，と材料端部と荷重点の距離， l ，を示す．材料 A の場合と同様に複数 (2 ～ 3 回) の試験を行い，再現性について確認した．なお，材料 A については前章と同じものを再記している．電磁力負荷方式の微小圧縮試験機 (島津製作所製 MCTE-500，定格：5 N，制御精度：10 mN) により，図 3.3 のようにカンチレバーに対して垂直な荷重， P ，

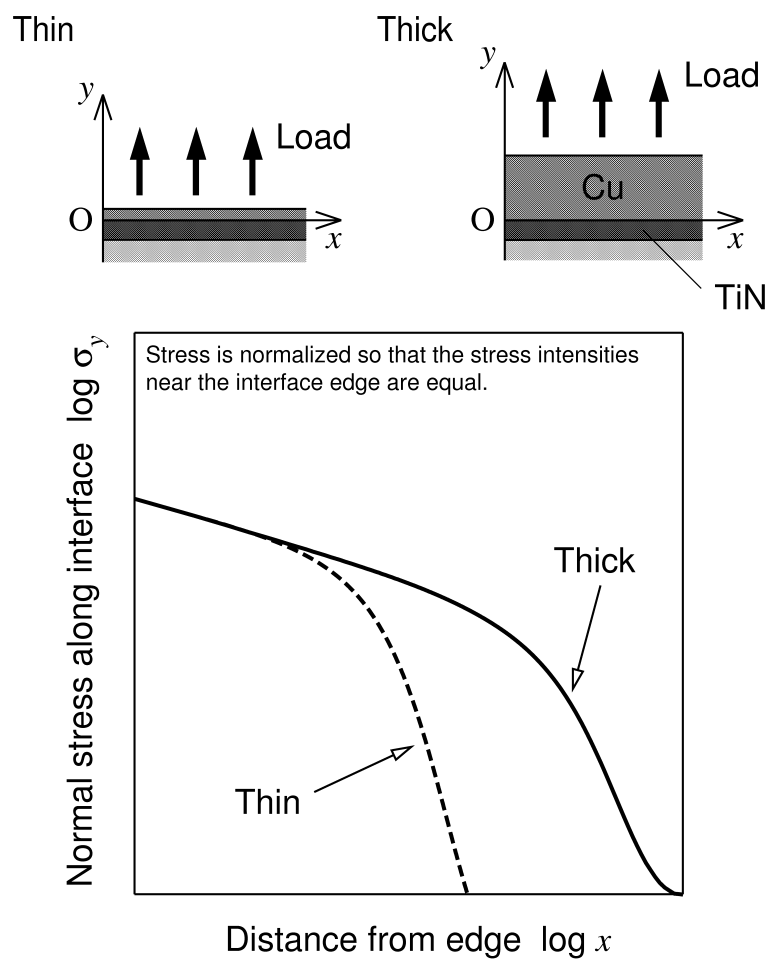
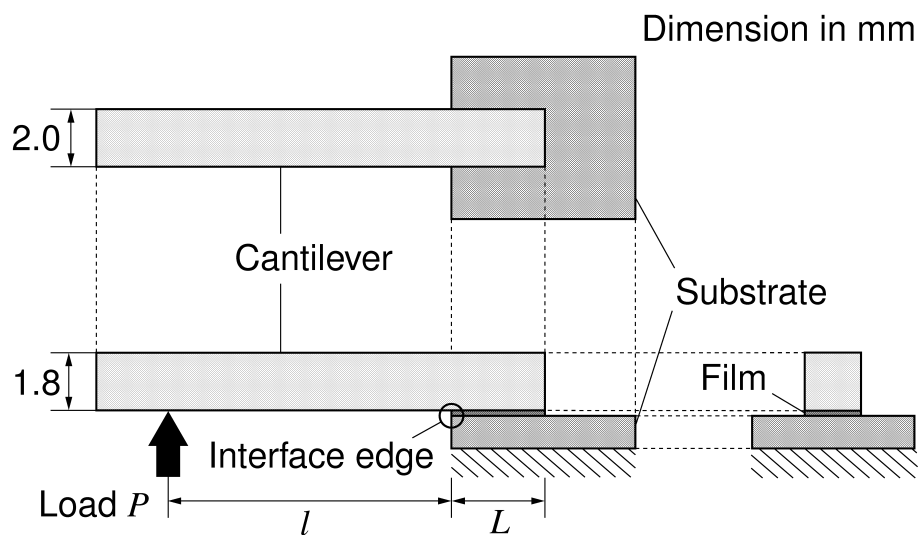


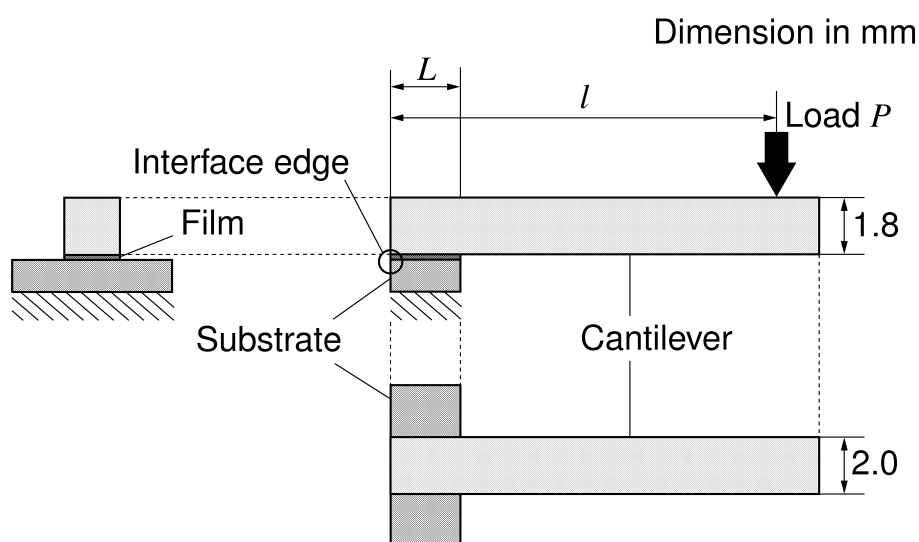
Fig. 3.2 Schematic diagram showing the effect of Cu thickness on stress distribution along the Cu/TiN interface.

Table 3.1 Specimen size.

	L , mm	l , mm
A(I)-1	2.9	7
A(I)-2	2.7	7
A(II)-1	2.8	10
A(II)-2	2.3	10
A(II)-3	2.6	10
B(I)-1	2.5	7
B(I)-2	2.8	7
B(II)-1	2.1	10
B(II)-2	1.9	10
B(II)-3	2.1	10



(a) Type I test



(b) Type II test

Fig. 3.3 Specimen and loading system.

Table 3.2 Elastic constants.

	E , GPa	ν
Cu	129	0.34
Si	130	0.28
TiN	195	0.30
Epoxy	2.5	0.30
Stainless steel	200	0.30
Glass	81.5	0.21

を一定の速度 (0.2 N/s) で負荷した. このときの荷重点変位, u_y , を差動トランスを用いた変位測定装置 (測定分解能 : 0.01 μm) により測定した. 試験は, 室温および大気中で行った.

はく離き裂が発生したときの界面上の応力分布を調べるために, 境界要素法 (BEM) による2次元弾性応力解析を行った. 各試験片の L (図 3.3 および表 3.1 参照) の相異も考慮して, 試験に用いた試験片と同様の形状および寸法を用いて応力を評価した. はく離き裂発生 of 起点である Cu/TiN 界面端近傍は, メッシュを細かく分割し, 要素の最小寸法は 1 nm に設定した. Si 基板下面は変位拘束条件を課し, カンチレバー端部の荷重点にはく離荷重, P_C , を負荷した. 解析は平面ひずみを仮定し, 表 3.2 に示す弾性定数 [7–10] を用いた.

3.2.2 試験結果および考察

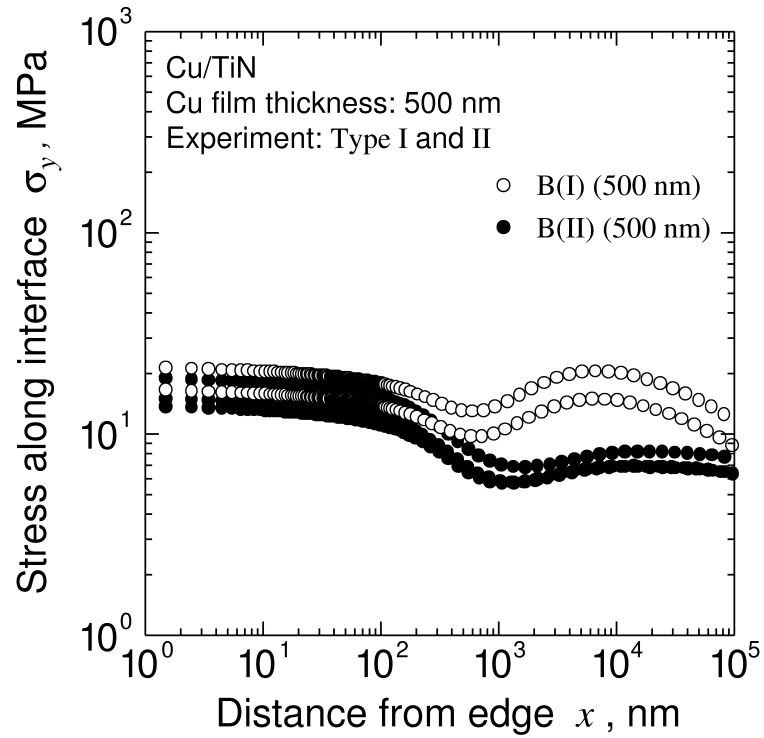
膜厚によらず, はく離き裂はすべて Cu/TiN 界面端から発生し, 界面に沿って急速に伝ばした. なお, すべての試験において, はく離き裂発生時まで荷重, P , と荷重点変位, u_y , の関係に大きな非線形性は見られなかった. 全試験片のはく離荷重, P_C , を表 3.3 に示す.

材料 B のはく離き裂発生時における界面上の垂直応力, σ_y , の分布を図 3.4 に示す. 図にはすべての試験の結果を併せて示している. それぞれの試験タイプに対して複数回行った試験の結果は, 前章の材料 A に比べるとややばらつきが大きい, おおむね一致している. また, タイプ I とタイプ II の σ_y 分布は, 界面端近傍の応力集中域でほぼ一致している. したがって, 材料 B においても, 端部の応力場の強さ (界面端はく離応力, σ_{yC}) によって界面強度を評価することができる.

膜厚による応力分布の違いを明瞭にするため, 材料 A と材料 B でもっとも平均的な σ_{yC} を示した試験 (A(I)-1 と B(I)-1) のはく離き裂発生時の σ_y 分布を図 3.5 に示す. 界面端近

Table 3.3 Delamination load.

	P_C , N
A(I)-1	2.25
A(I)-2	2.05
A(II)-1	2.45
A(II)-2	1.68
A(II)-3	1.87
B(I)-1	1.67
B(I)-2	2.46
B(II)-1	1.32
B(II)-2	1.04
B(II)-3	1.51

Fig. 3.4 Distributions of σ_y along the interface near the edge of Material B at the delamination.

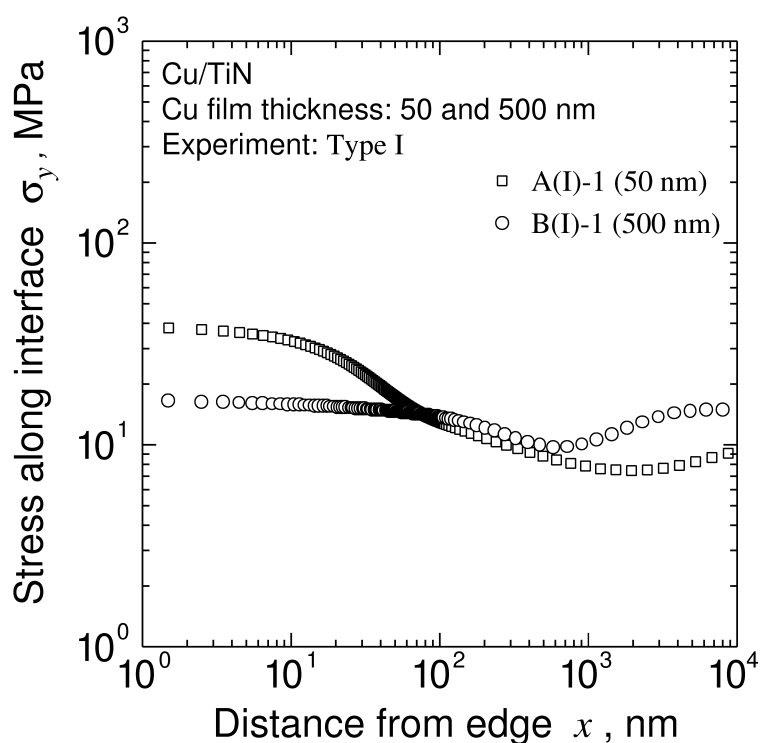


Fig. 3.5 Distributions of σ_y along the interface near the edge of Materials A and B at the delamination.

Table 3.4 Delamination toughness.

	σ_{yC} , MPa	H_C , MPa·m ^{0.02}
A (50 nm)	39.5	26.5
B (500 nm)	17.0	11.5

傍の領域における σ_{yC} は、膜厚が大きいほど小さい。材料 A と材料 B の σ_{yC} およびそれと等価なはく離き裂発生時の特異場パラメータ、 H_C の平均値を表 3.4 に示す。膜厚 500 nm の材料 B の σ_{yC} は約 17.0 MPa であり、膜厚 50 nm の材料 A の σ_{yC} (約 39.5 MPa) に比べて半分以下である。本材料は、膜厚以外の製膜方法が等しいため界面強度は同じと考えられるにもかかわらず、膜厚によって σ_{yC} が大きく異なっている。

この原因として、製膜された薄膜の内部応力が考えられる。薄膜には種々の原因によって内部応力が存在する [1-4] が、図 3.4 と 3.5 に示した応力分布は、内部応力の影響を考慮していない。

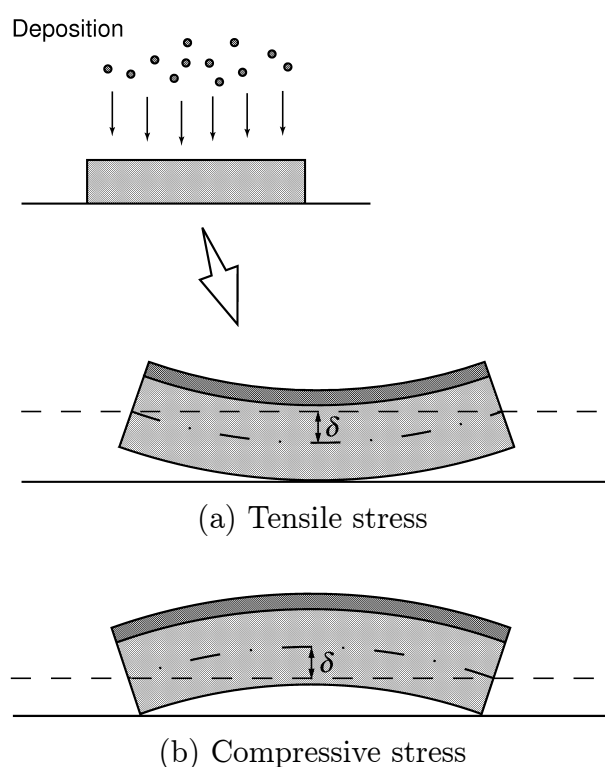


Fig. 3.6 Schematic illustration of wafer bowing due to internal stress in thin film.

3.3 内部応力の測定

3.3.1 薄膜の内部応力

薄膜の内部応力は、薄膜の成長過程における結晶構造の変化などの構造的因子により生じる真性応力と、製膜後の冷却時に薄膜と基板の熱膨張係数の差に起因して生じる熱応力からなる [1–4]。しかし、本研究では、等温下における応力状態を対象とするため、真性応力と熱応力を区別する必要がない。

図 3.6 に示すように、内部応力のない基板上に製膜すると、薄膜に存在する内部応力によって基板と薄膜が変形する。薄膜に引張の内部応力がある場合、図 (a) に示すように基板は膜面を内側にして曲がる。逆に、薄膜に圧縮の内部応力がある場合、図 (b) のように膜面を外側にして曲がる。また、その変形量は内部応力の強さに比例する。したがって、基板のたわみ、 δ 、を測定すれば、薄膜の内部応力を求めることができる。

3.3.2 TiN 薄膜/Si 基板

Cu 薄膜を堆積する前に、TiN 薄膜を堆積した Si 基板のたわみを走査型レーザー顕微鏡 (キーエンス製 VF-7500) を用いて測定した。TiN 薄膜の内部応力により、TiN/Si 基

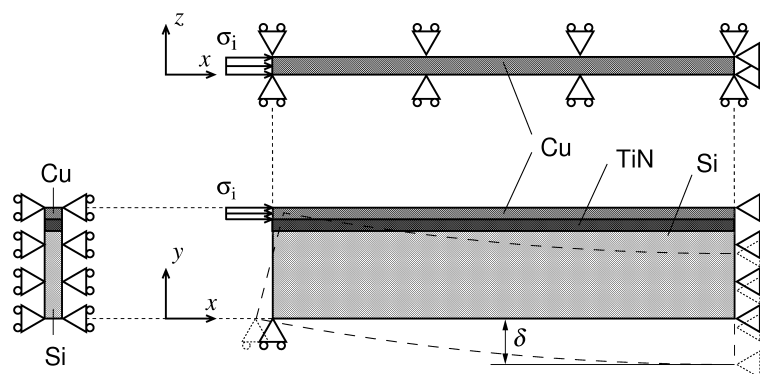


Fig. 3.7 FEM model for calculating internal stress of Cu film.

板はわずかに変形している．しかし，変形量は微小であり，Cu 薄膜の応力解析に対してその曲率は無視できる．また，このとき TiN 薄膜の表面には応力が作用していない．したがって，Cu/TiN/Si の構成である材料 A と材料 B においては，TiN 薄膜の内部応力は Cu/TiN 界面上の応力場には影響を及ぼさない．

3.3.3 Cu 薄膜

膜厚 50 nm の TiN 薄膜を堆積した Si 基板 (表面: (100) 面) を，約 5 mm × 45 mm (長手方向: <110> 方向) となるよう切り出した．ただし，基板のたわみを拡大するため，厚さが約 150 μm の Si 基板を使用した．その上に Cu 薄膜を機械的はく離試験の供試材と同じ方法で製膜した．膜厚が 50 nm と 500 nm の 2 種類の材料を作製した．これらの材料のたわみ (図 3.6 参照) を走査型レーザー顕微鏡で測定した．ただし，基板は Cu 製膜前にわずかに変形しているため，Cu 製膜前後のたわみの差を Cu 薄膜の内部応力に起因するたわみ， δ ，とした．この δ を基に，Cu 薄膜に存在する内部応力を有限要素法 (FEM) を用いた逆解析により算出した．解析モデルを図 3.7 に示す．3 次元 6 面体要素を用い，Cu 薄膜の側面に内部応力と等価な表面力を与えた [11]．なお，膜厚方向 (y 方向) には応力こう配がないと仮定した．Si の異方性は基板の変形量に大きく影響するため，ここでの解析では，Si を異方性材料 ($C_{11} = 165.7$ GPa, $C_{12} = 63.9$ GPa, $C_{44} = 79.6$ GPa [8]) と仮定した．他の材料は等方性と仮定し，表 3.2 に示す弾性定数を用いた．解析より内部応力とたわみの関係を求め，測定した δ を代入して，Cu 薄膜の内部応力， σ_i ，を決定した．測定の再現性を確かめるため，各膜厚 (50 nm と 500 nm) の材料に対して，それぞれ複数 (8 片) の材料に対して内部応力を評価した．

図 3.8 に材料のたわみ形状を示す．Cu 薄膜を内側にして曲がっていることから，Cu 薄膜に存在する内部応力は引張応力である．これは，膜厚によらない．得られた σ_i の平均

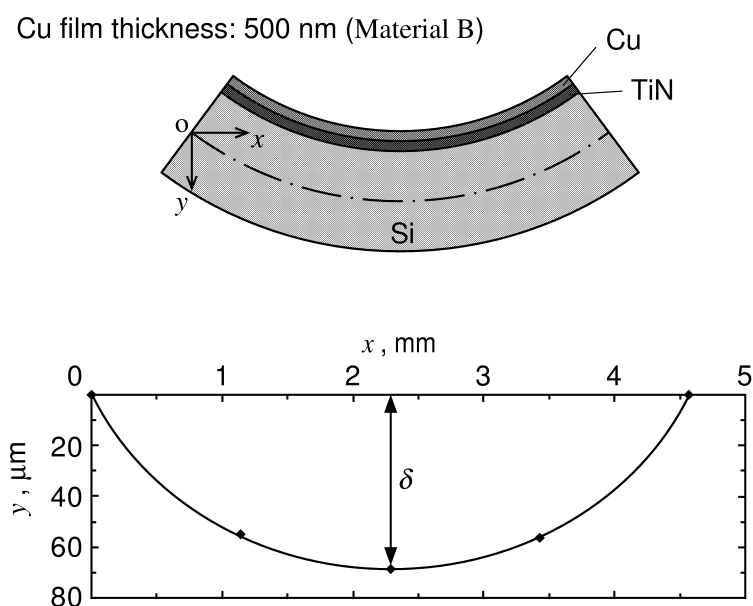


Fig. 3.8 Displacement of the coupon of Material B due to the internal stress of the Cu film.

Table 3.5 Internal stress.

	σ_i , MPa
Cu film 50 nm	186 ± 69
Cu film 500 nm	250 ± 16
Epoxy	0.44 ± 0.35

値を表 3.5 に示す. 膜厚が厚くなるほど, σ_i が大きくなる. ただし, 膜厚 50 nm の材料では, ややばらつきが大きい.

3.3.4 エポキシ層

機械的はく離試験片作製に用いたエポキシ系接着剤は熱硬化性樹脂であり, 硬化過程において体積収縮を起こす [12]. そのため, 試験片作製時にエポキシ層に内部応力が発生し, Cu/TiN 界面の応力場に影響を及ぼす可能性がある.

硬いカンチレバーと基板に拘束された機械的はく離試験片におけるエポキシ層の拘束状態を模擬するため, 図 3.9 に示す硬いガラス板 (厚さ: $140 \mu\text{m}$, 幅: 5 mm , 長さ: 40 mm) ではさみ込んだエポキシ層 (厚さ: 約 $20 \mu\text{m}$) の硬化収縮による内部応力を測定した. 試験片作製時と同じ圧力をかけた状態でエポキシ層を硬化させた. ただし, 上側のガラス板とエポキシ層の間には, 容易にはく離できるようにポリテトラフルオロエチレン (PTFE)

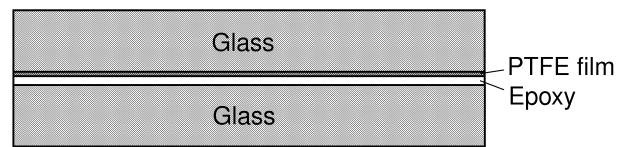


Fig. 3.9 Structure of the sample for measuring internal stress of the epoxy layer.

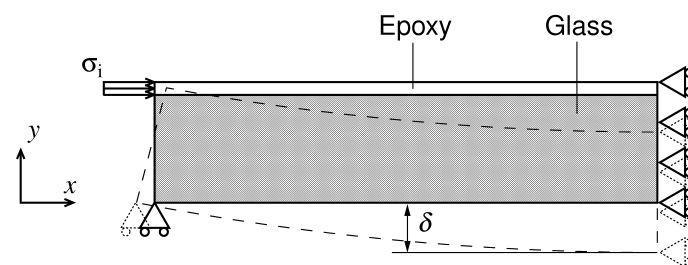


Fig. 3.10 FEM model for calculating internal stress of epoxy layer.

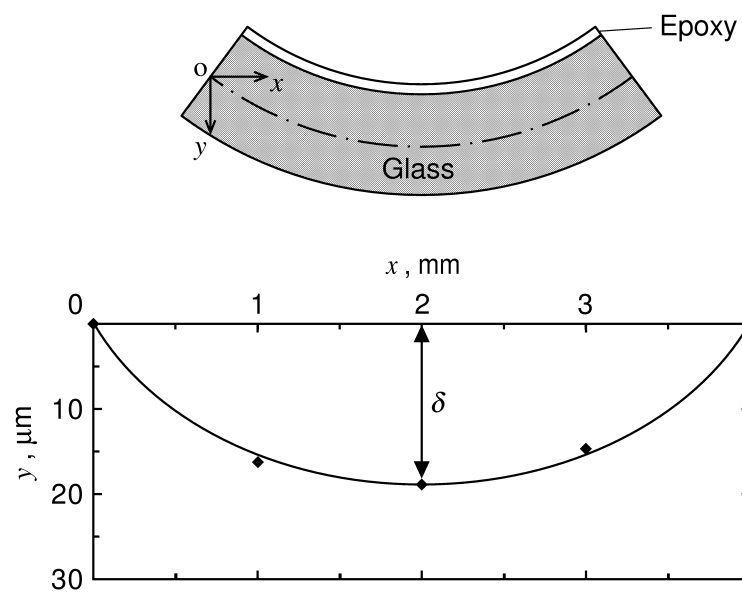


Fig. 3.11 Displacement of the sample due to the internal stress of the epoxy layer.

フィルムを挿入した。エポキシが硬化した後、上側のガラス板をはがし、走査型レーザー顕微鏡を用いて試料のたわみ、 δ 、を求めた。この δ を基に、エポキシ層に存在する内部応力をFEMを用いた逆解析により算出した。解析モデルを図3.10に示す。エポキシ層の側面に内部応力と等価な表面力を与えた。ただし、厚さ方向(y 方向)には応力こう配がないと仮定した。平面ひずみを仮定し、表3.2に示す弾性定数を用いた。解析より内部応力とたわみの関係を求め、測定した δ からエポキシ層の内部応力、 σ_i 、を決定した。測定の再現性を確かめるため、5片の試料に対して測定した。

図3.11と表3.5に試料のたわみ形状と σ_i の平均値を示す。エポキシ層の σ_i はCu薄膜に比べて2オーダー以上小さい。

3.4 内部応力を考慮した界面上の応力解析とはく離き裂発生クライテリオン

3.4.1 応力解析方法

内部応力を考慮したはく離き裂発生時におけるCu/TiN界面上の応力分布を求めるために、BEMによる2次元弾性応力解析を行った。BEM解析は図3.12(a)～(c)に示す3つのステップで行った。図はタイプIIの試験片について示しているが、タイプIについても同様の方法で求めた。

- (a) TiN/Si基板にCuを蒸着したことによって生じる応力分布を求めた。Cu薄膜の内部応力は製膜する段階で生じるので、Cu/TiN/Siの3層からなる材料を解析対象とした。Cu薄膜の両端に表3.5に示したCu薄膜の内部応力と等価な一様分布荷重を与えた。
- (b) カンチレバーを接合する際に生じるエポキシ層の内部応力による応力分布を求めた。エポキシ層の両端に表3.5に示したエポキシ層の内部応力と等価な一様分布荷重を与えた。
- (c) カンチレバーに外部荷重を与えたときに生じる応力分布を求めた。Si基板下面に変位拘束条件を課し、カンチレバーの端部に表3.3に示したはく離荷重、 P_C 、を与えた。

はく離き裂発生時の応力分布は、これら3つの因子による応力分布の重ね合わせとして求められる。なお、各試験片の接合部長さ、 L (図3.3および表3.1参照)、の相異も考慮して、機械的はく離試験に用いた試験片と同様の形状および寸法を用いて、すべての試験片に対して応力を評価した。はく離き裂が発生したCu/TiN界面端近傍は、応力集中域となるためメッシュを他の場所よりも細かく分割し、要素の最小寸法は1 nmに設定した。解析は平面ひずみ、等方性材料を仮定して行った。用いた弾性定数を表3.2に

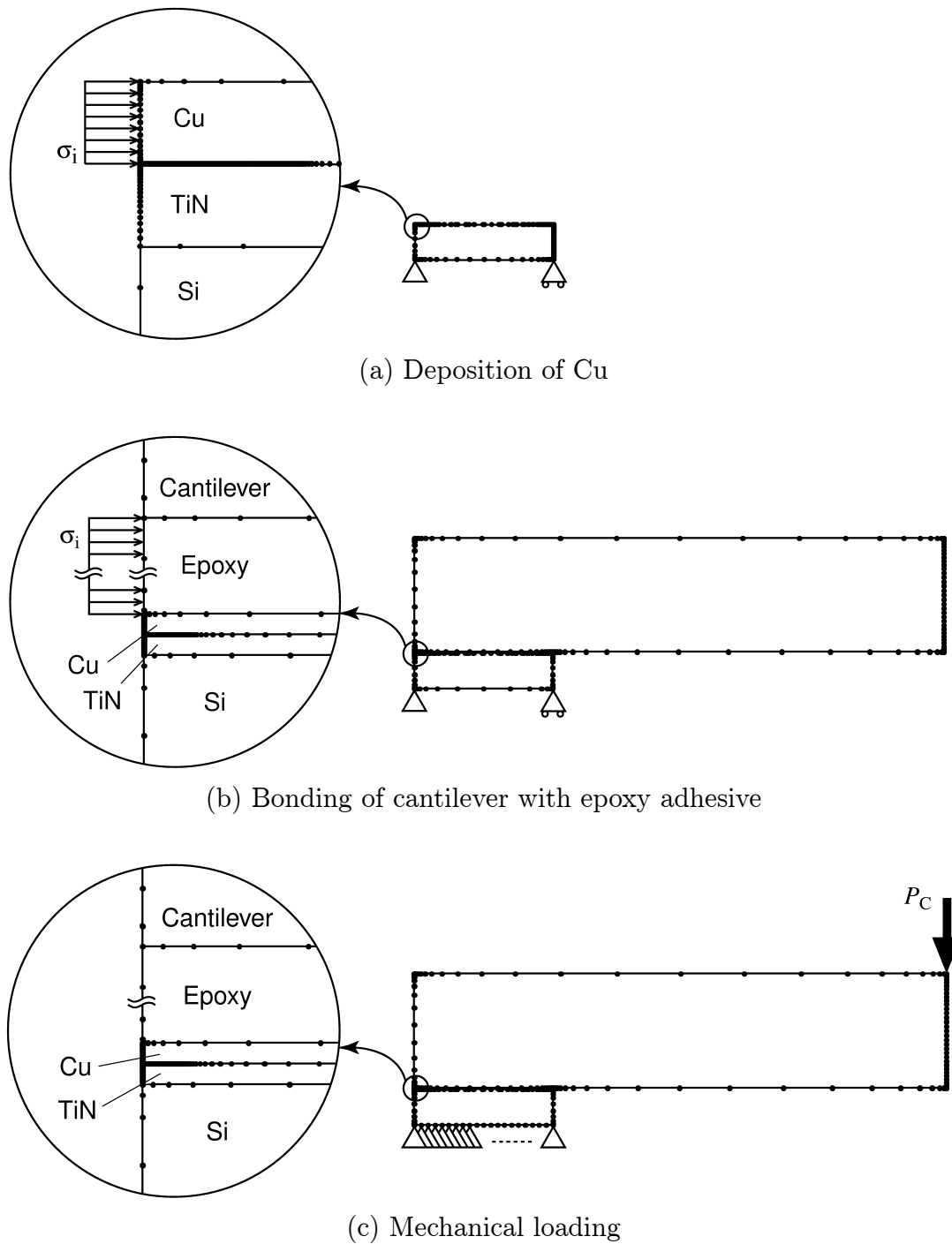


Fig. 3.12 Mesh divisions and boundary conditions for BEM analysis.

示す.

3.4.2 内部応力による界面端近傍の応力分布

Cu 薄膜の内部応力による応力分布

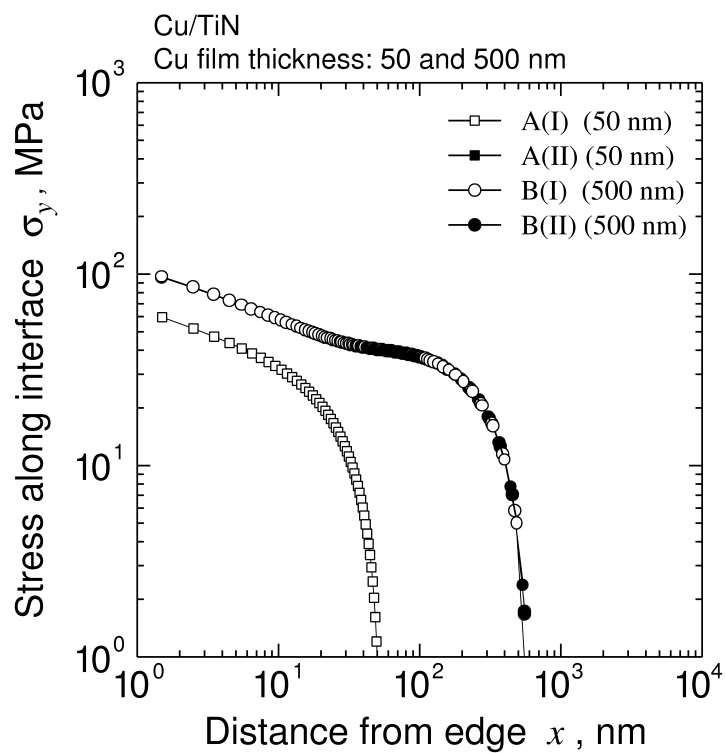
TiN/Si 基板に Cu 薄膜を堆積したことによって生じる Cu/TiN 界面上の垂直応力, σ_y , とせん断応力, τ_{xy} , の分布を図 3.13(a) と (b) に示す. 図にはすべての試験片の結果を併せて示している. いずれの材料においても界面端に近づくにつれて σ_y と τ_{xy} がともに大きくなり, 応力集中が生じている. カンチレバーを接合する前から, Cu 薄膜の内部応力により, 界面端部近傍には応力集中が生じている. 応力集中度合を表す応力分布の傾きは, σ_y の方が τ_{xy} よりも大きい. 応力場の強さは膜厚が厚い方が大きく, 界面端にもっとも近い要素 (界面端からの距離: $x = 1.5$ nm) における σ_y は, 膜厚 50 nm の材料 A で約 59.5 MPa, 膜厚 500 nm の材料 B で約 96.5 MPa である. 一方, $x = 1.5$ nm における τ_{xy} は, 材料 A で約 71.5 MPa, 材料 B で約 100 MPa である. σ_y と τ_{xy} では応力分布の傾きが異なるため, 定量的な比較は難しいが, $x = 1.5$ nm における応力値で比較すると, Cu 薄膜の内部応力によって界面端近傍に生じる σ_y と τ_{xy} は同程度である.

Cu 薄膜とエポキシ層の内部応力による応力分布

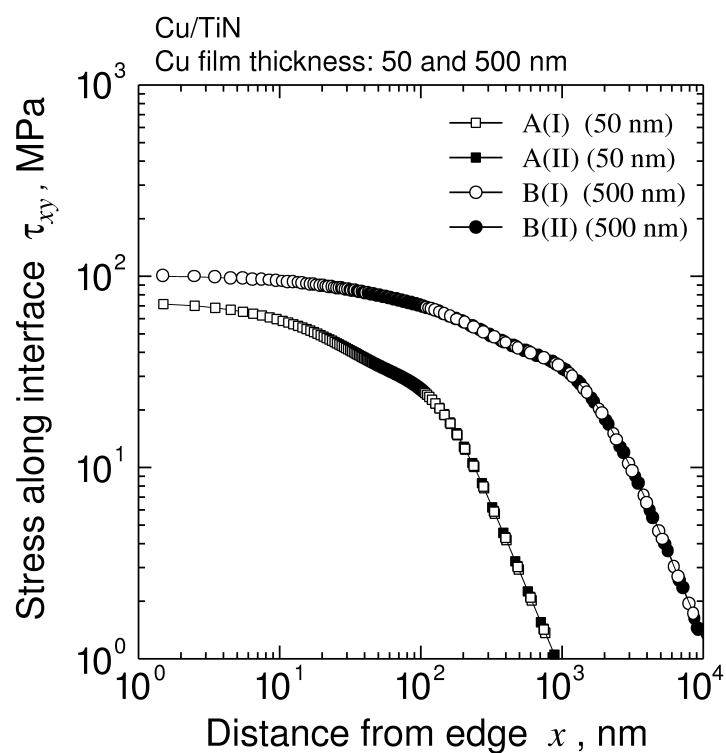
エポキシ系接着剤を用いてカンチレバーを接合し, 硬化させた段階における Cu/TiN 界面上の σ_y と τ_{xy} の分布を図 3.14(a) と (b) に示す. 図にはすべての試験片の結果を併せて示している. $x = 1.5$ nm における σ_y は, 材料 A で約 64.0 MPa, 材料 B で約 97.5 MPa である. エポキシ層の内部応力により, わずかに応力が増加しているが, その程度は材料 A で約 4.5 MPa, 材料 B で約 1.0 MPa である. 一方, τ_{xy} は Cu 薄膜の内部応力のみによって生じる応力分布とほとんど変わらない. エポキシ層の内部応力は, Cu 薄膜に生じる内部応力に比べて小さいため, 本評価法において測定結果にほとんど影響を及ぼさない.

3.4.3 内部応力を考慮したはく離き裂発生時の応力分布

内部応力と外部荷重の双方を考慮したはく離き裂発生時における Cu/TiN 界面上の垂直応力, σ_y , とせん断応力, τ_{xy} , の分布を図 3.15(a) と (b) に示す. 図にはすべての試験の結果を併せて示している. いずれの材料においても界面端近傍で σ_y と τ_{xy} がともに高く, 応力集中が生じている. τ_{xy} は界面端近傍でほぼ一定の応力分布となり, 界面端にもっとも近い要素 (界面端からの距離: $x = 1.5$ nm) における τ_{xy} は, 材料 A で約 75.0 MPa,

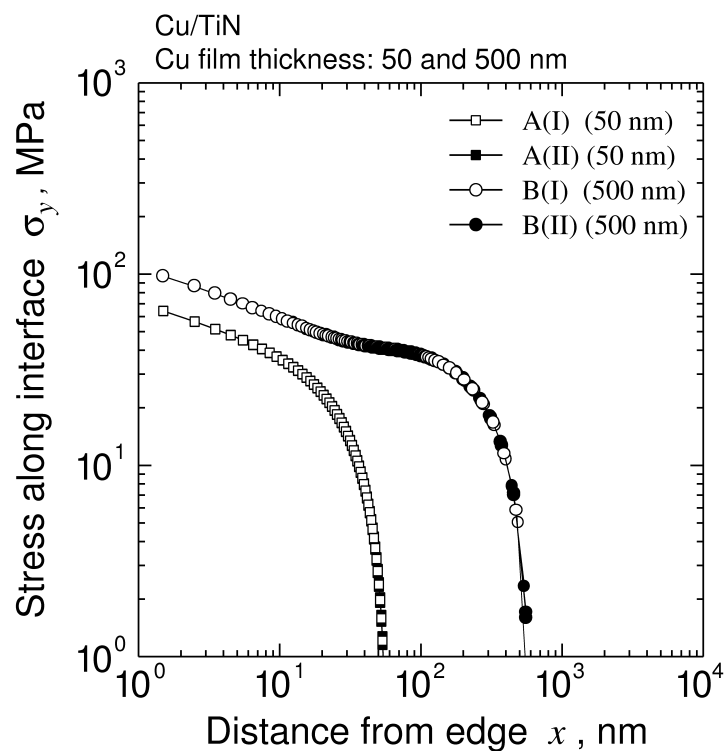


(a) Normal stress

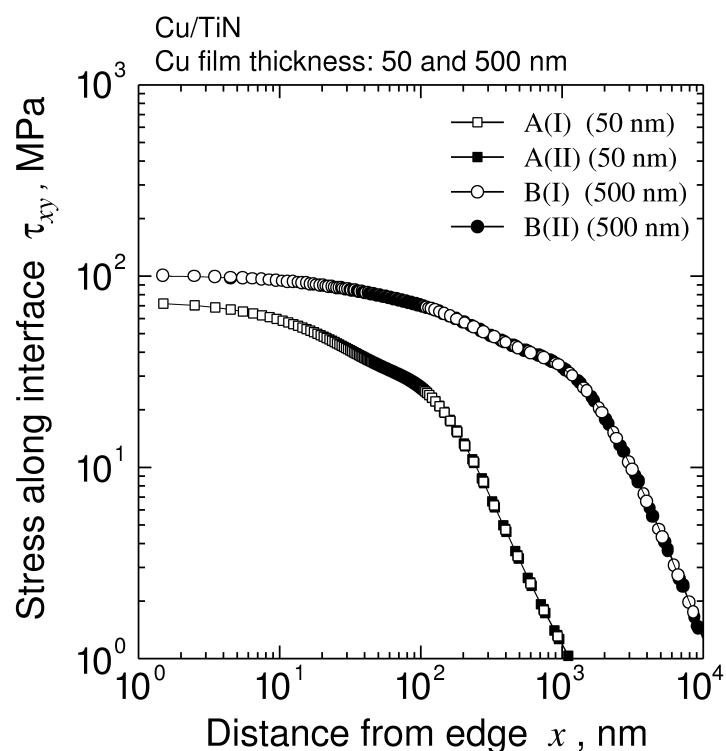


(b) Shear stress

Fig. 3.13 Stress distributions along the Cu/TiN interface by the internal stress of Cu film.

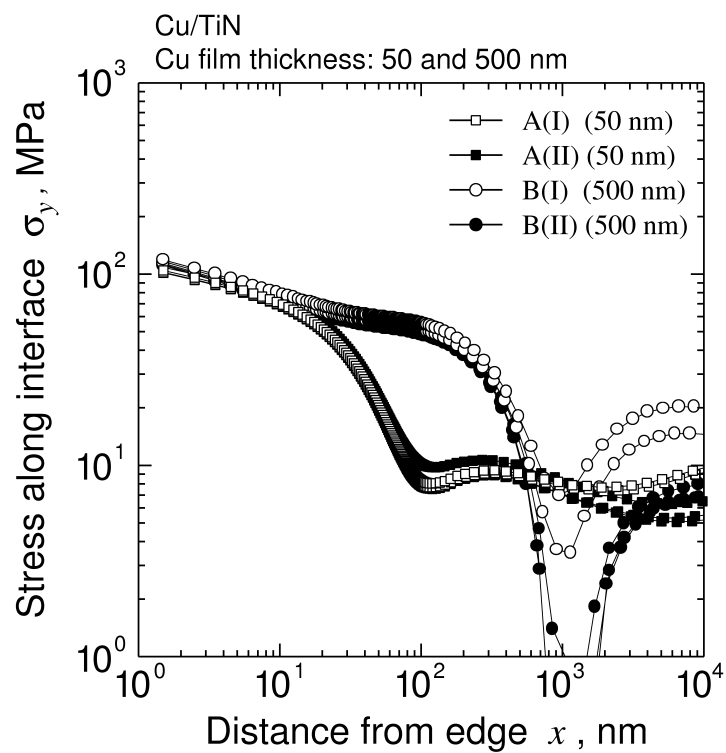


(a) Normal stress

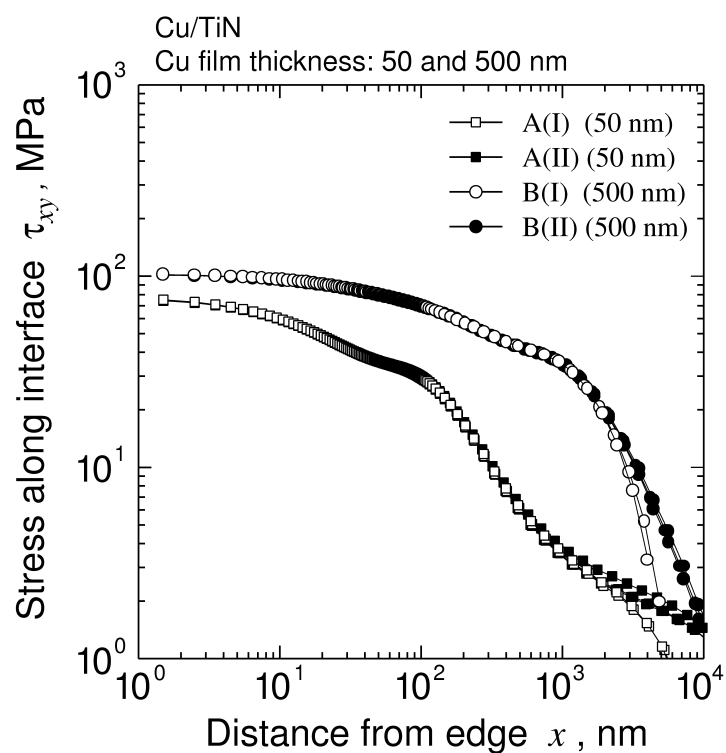


(b) Shear stress

Fig. 3.14 Stress distributions along the Cu/TiN interface by the contributions of the internal stress of Cu film and epoxy layer.



(a) Normal stress



(b) Shear stress

Fig. 3.15 Stress distributions along the Cu/TiN interface at the delamination superimposing the contributions of the internal stress and the mechanical loading.

材料 B で約 102 MPa である。Cu 薄膜の内部応力により生じる τ_{xy} との差は、材料 A で約 3.5 MPa、材料 B で約 2.0 MPa である。機械的はく離試験により外力を負荷しても、はく離き裂発生までの間に界面端近傍の τ_{xy} の値はほとんど変化せず、 τ_{xy} が Cu/TiN 界面におけるはく離を支配しているとは考えがたい。

一方、 $x = 1.5$ nm における σ_y は、材料 A で約 104 MPa、材料 B で約 114 MPa である。図 3.13(a) と図 3.15(a) の比較より、はく離き裂発生時の界面端近傍の σ_y ($x = 1.5$ nm) に対して、Cu 薄膜の内部応力により生じる σ_y が占める割合は、材料 A では約 57%、材料 B では約 85% である。このことは、界面端からのはく離き裂発生には Cu 薄膜の内部応力が主要な役割を果しており、外部荷重により加わった応力が発生の引金となっていることを示している。

図 3.15(a) を見ると、界面端近傍の領域において、材料 A と材料 B の応力分布が非常によく一致している。したがって、本研究で用いた Cu/TiN 薄膜の界面端からのはく離は、この界面端近傍領域の σ_y 場に支配されていると考えられる。この領域で材料 A と材料 B の σ_y と x の関係は、厳密には両対数線図上で直線にはならず [11]、両者で傾きが異なる。ここでは、応力場の強さを定量的に評価するため、便宜的に $\sigma_y - x$ 関係を直線とみなし、次式が成立すると仮定する。

$$\sigma_y = \frac{H}{x^\lambda} \quad (3.1)$$

さらに、特異性指数、 λ 、を両者の平均である 0.18 として、両材料のはく離き裂発生時の特異場パラメータ、 H_C 、を算出すると、材料 A が $2.68 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.18}$ 、材料 B が $2.95 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.18}$ となり、ほぼ一致する。よって、本研究で用いた材料の内部応力を考慮した真の界面端はく離き裂発生クライテリオンは、 $H_C \doteq 2.82 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.18}$ である。

3.5 結言

本章では、Cu 薄膜の厚さが 50 nm と 500 nm の材料を用意し、Cu/TiN 界面端からのはく離き裂発生試験および基板のたわみを測定する方法による薄膜の内部応力評価を行った。そして、外部荷重と内部応力の双方が界面端近傍の応力分布に及ぼす影響を解析し、はく離き裂発生クライテリオンについて検討した。結果は以下のように要約できる。

- (1) はく離き裂発生時の外部荷重によって界面端近傍に生じる応力場の強さ、 σ_{yC} は、Cu の膜厚が 50 nm の材料では約 39.5 MPa、500 nm の材料では約 17.0 MPa であり、膜厚によって σ_{yC} が大きく異なる。
- (2) 基板のたわみから評価した内部応力は、膜厚 50 nm の Cu では約 186 MPa、500 nm の Cu では約 250 MPa である。また、エポキシ層の内部応力は約 0.44 MPa である。

- (3) 内部応力と外部荷重の双方を考慮したはく離き裂発生時の界面端近傍の垂直応力, σ_y (界面端からの距離: $x = 1.5 \text{ nm}$), に対して, Cu 薄膜の内部応力により生じる σ_y が占める割合は, 膜厚 50 nm の材料では約 57%, 500 nm の材料では約 85% である.
- (4) 内部応力と外部荷重の双方を考慮したはく離き裂発生時の Cu/TiN 界面上の σ_y 分布は, 膜厚によらず界面端近傍で非常によく一致する. 内部応力を考慮した真の界面端はく離き裂発生クライテリオンは, $H_C \doteq 2.82 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.18}$ である.

第3章の参考文献

- [1] J. Bottiger, J. Chevallier, P. Kringhoj, K. O. Schweitz, Stresses in thin films, *Adhesion Aspects of Thin Films*, Vol. 1, pp. 1-16, 2001.
- [2] R. Koch, The intrinsic stress of polycrystalline and epitaxial thin metal films, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 6, pp. 9519-9550, 1994.
- [3] 馬来国弼, 薄膜の内部応力の推定法と発生原因, 応用物理, Vol. 57, pp. 1856-1867, 1988.
- [4] 吉田貞史, 薄膜, 培風館, pp. 110-111, 1990.
- [5] L. Eckertova, 薄膜物性入門, 内田老鶴圃, pp. 97-154, 1998.
- [6] A. Kinbara, E. Kusano, T. Kamiya, I. Kondo, O. Takenaka, Evaluation of adhesion strength of Ti films on Si(100) by the internal stress method, *Thin Solid Films*, Vol. 317, pp. 165-168, 1998.
- [7] 結城良治, 石川晴雄, 岸本喜久雄, 許金泉, 界面の力学, 培風館, p. 23, 1993.
- [8] F. Ericson, J. Schweitz, Mechanical properties of materials in microstructure, *Handbook of Micro/Nanotribology*, CRC Press LLC, 1999.
- [9] T. Hayashi, A. Matsumoto, M. Muramatsu, Y. Takahashi, K. Yamaguchi, Synthesis of Ti-N thin films prepared by dynamic ion mixing technique and their mechanical properties, *Thin Solid Films*, Vol. 349, pp. 199-204, 1999.
- [10] M. F. Ashby, D. R. H. Jones, 材料工学入門, 内田老鶴圃, pp. 36-37, 1999.
- [11] 結城良治, 異材界面端の熱応力・残留応力の対数型応力特異性, 日本機械学会論文集 A, Vol. 58, pp. 2394-2400, 1992.
- [12] 小野達弘, 池上皓三, 樹脂硬化時の内部応力と接着強度への影響, 日本機械学会論文集 A, Vol. 55, pp. 171-178, 1989.

第4章 薄膜/基板の界面端はく離の原子シミュレーション

4.1 緒言

構造物の寸法が小さくなると、界面端近傍の応力集中場(特異応力場)の領域寸法も小さくなる [1]. ナノメートルオーダーの厚さの薄膜(ナノ薄膜)の使用が予想される将来のナノデバイスでは、応力集中はナノメートルオーダーの限定された領域に生じると予想される. このような場合には、線形破壊力学解析を含む連続体近似に基づく解析の有効性は保証されていない.

一方、原子シミュレーションを用いると、破壊過程を詳細に再現できるのみならず、局所領域における応力を調べることができる. これまでに、原子シミュレーションにより界面の強度特性を解明しようとする研究がいくつか行われている [2–5]. しかし、界面端におけるナノ領域の応力集中とはく離き裂発生との関係についての破壊力学的検討はなされていない.

本章では、ナノ薄膜/基板の界面端からのはく離き裂発生 of 力学的クライテリオンについて検討するため、モデルポテンシャルを用いた原子シミュレーションを行った. とくに、脆性的なはく離に対するマクロ解析の適用可能性を中心に検討した.

4.2 シミュレーション材料

4.2.1 薄膜材料および基板材料

材料の力学特性は、原子間に働く相互作用に支配されている. 原子間相互作用は、量子力学に基づいて厳密に評価することができるが、膨大な計算時間を要するため、シミュレーション可能な原子数に大きな制約がある. 多数の原子の挙動をシミュレーションする際には、原子間相互作用を原子間距離などを変数とする簡単な関数で近似し(原子間ポテンシャル)、経験的に関数形を決定する方法が用いられている. とくに、特性の良く知られたポテンシャル(モデルポテンシャル)を用いることによって、現象の一般的特徴を抽出・解析できることが知られている [6].

本解析では、界面端の一般的はく離特性を把握することを目的として、Morse ポテン

Table 4.1 Parameters of Morse potential.

	D , eV	α , 1/nm	r_0 , nm
Material 1	0.3429	13.59	0.2866
Material 2	0.9906	14.12	0.3032
Material 3	0.7395	15.63	0.2751

Table 4.2 Elastic and lattice constants.

	C_{11} , GPa	C_{12} ($= C_{44}$), GPa	a_i , nm
Material 1	174	123	0.361 (a_1)
Material 2	432	291	0.397 (a_2)
Material 3	432	291	0.361 ($a_3 = a_1$)

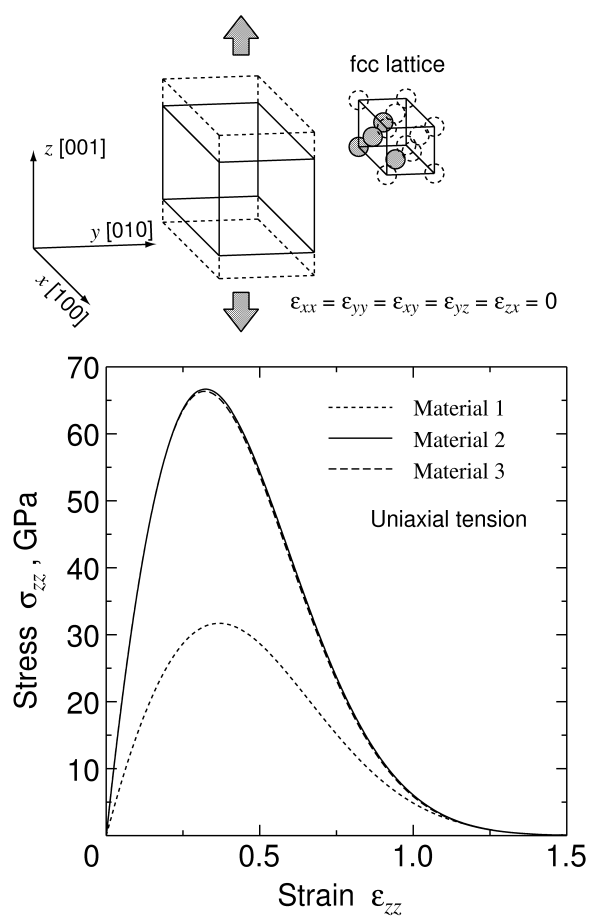


Fig. 4.1 Stress-strain curves in uniaxial tension of model materials.

シャル

$$\Phi(r^{\alpha\beta}) = D \left(e^{-2\Box(r^{\alpha\beta}-r_0)} - 2e^{-\Box(r^{\alpha\beta}-r_0)} \right) \quad (4.1)$$

を用いる．ここで， $r^{\alpha\beta}$ は原子対 (原子 α と β) の距離， D ， \Box ， r_0 は原子の種類によって定まる定数である．Morse ポテンシャルを用いたのは，以下の理由による．

- (1) 原子間力の評価が簡便であり，計算負荷が小さい．
- (2) 固体の弾性的性質をよく再現できる．
- (3) 弾性係数や異種材料間の結合強度の調整が容易である．
- (4) 局所の応力を評価することができる．

本解析では，薄膜 (材料 1) と基板 (材料 2) の界面強度を解析対象とする．式 (4.1) の材料定数として，表 4.1 に示す銅 (Cu, 材料 1) とタングステン (W, 材料 2) に相当する値 [7] を採用した．なお，Cu は大規模集積回路 (LSI) の配線材料であり，W はそのプラグとして用いられることがある．また，格子定数のミスマッチがはく離挙動に及ぼす影響について検討するため，格子定数が材料 1 と同じで，弾性係数が材料 2 と同じである材料 3 を作製し，一部の解析では，材料 1 と材料 3 の界面を対象とした．

各材料を面心立方 (fcc) の結晶構造とし，予備解析によって無ひずみ状態におけるバルク材料の弾性係数と格子定数を求めた．その結果を表 4.2 に示す．なお，弾性係数， C_{ijkl} ，は以下の式 [6] より求めた．

$$C_{ijkl} = \frac{1}{2V} \sum_{\alpha} \sum_{\beta (\neq \alpha)} \left[\left(\frac{\partial^2 \Phi(r^{\alpha\beta})}{\partial (r^{\alpha\beta})^2} - \frac{1}{r^{\alpha\beta}} \frac{\partial \Phi(r^{\alpha\beta})}{\partial r^{\alpha\beta}} \right) \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta} r_k^{\alpha\beta} r_l^{\alpha\beta}}{(r^{\alpha\beta})^2} \right] \quad (4.2)$$

ここで， V は系の体積， $r_i^{\alpha\beta}$ は原子 α から β への位置ベクトルの i 方向成分である．

図 4.1 は，各材料バルク (理想結晶) の引張曲線である．ただし， z 方向の垂直ひずみ， ε_{zz} ，以外のひずみ成分は 0 に制御している．各材料の理想強度， σ_{th} (図の最大応力)，は，それぞれ 31.7 GPa (材料 1)，66.7 GPa (材料 2) および 66.4 GPa (材料 3) である．

4.2.2 界面強度

異種原子間 (材料 1 と 2) の相互作用を表すパラメータ， D_{1-2} ， \Box_{1-2} ， r_{01-2} ，は，次の組合せ法則 [8] で評価した．

$$D_{1-2} = (D_1 D_2)^{1/2} / 10 \quad (4.3)$$

$$\Box_{1-2} = (\Box_1 + \Box_2) / 2 \quad (4.4)$$

$$\begin{aligned} r_{01-2} &= (\lambda_1 \lambda_2)^{1/2} + \{\ln(20/\square_{1-2})\}/10, \\ \lambda_i &= r_{0i} - \{\ln(20/\square_i)\}/10 \end{aligned} \quad (4.5)$$

界面の結合の強さを表す D_{1-2} は、界面に沿った脆性的はく離を実現するため、両材料の相乗平均の $1/10$ とした。一部の解析では、比較のため D_{1-2} を両材料の相乗平均の $1/100$ に設定している。なお、本論文では、はく離前に転位などによる延性的な変形が生じない場合 (脆性的破壊、界面強度が母材と比べて低い場合の破壊) を対象とする。材料 1 と 3 の相互作用を表すパラメータ、 D_{1-3} 、 \square_{1-3} 、 r_{01-3} 、も式 (4.3) ~ (4.5) と同様に評価した (式 (4.3) ~ (4.5) の添字 1-2 を 1-3 に変更)。

本材界面の理想強度 (界面端が存在しないときの界面強度) を求めるため、図 4.2 に示す x および y 方向に周期境界条件を課したセルの引張シミュレーションを行った。原子数は 5304 (材料 1 : 2904, 材料 2 : 2400) であり、両材の格子定数のミスマッチを考慮して、セルサイズを材料 1 では $11a_1 \times 11a_1 \times 6a_1$ 、材料 2 では $10a_2 \times 10a_2 \times 6a_2$ とした。界面 (xy 平面) は、各結晶の (001) 面となるように配置した。下端 2 層を固定原子層とし、上端 2 層の原子に z 方向荷重を 1.0×10^{-11} N (1 原子あたり) ずつ段階的に与えた。各段階で分子動力学法 (運動方程式の積分には Verlet 法を用いた) による 10000 ステップの緩和計算を行い、安定配置を求めた。各段階における緩和計算の初期温度を 0.1 K とし、収束を早めるため 1 K までの温度上昇を許容した。系の瞬間温度が 1 K に達すると、すべての原子の速度を取り去って 0 K とした。また、各負荷段階で、3000 ステップ以降は 100 ステップごとに、9000 ステップ以降は毎ステップごとに 0 K にした。なお、時間ステップは 5 fs、原子間ポテンシャルのカットオフ距離は 0.9 nm とした。

z 方向の垂直応力、 σ_{zz} 、とひずみ、 ε_{zz} 、の関係を図 4.3 に示す。ただし、 ε_{zz} は界面のひずみ (材料 1 の最下層と材料 2 の最上層の変位よりひずみに換算した値) である。破壊は脆性的であり、最大応力 (界面の強度)、 σ_{zzC} 、は 4.85 GPa である。界面強度に比べて両材の強度は非常に高く、界面以外の両材は線形弾性範囲内である。また、予備解析より、材料 1 と 2 の z 方向の大きさを変化させても強度がほとんど変化しないことを確認している。なお、この解析よりはく離に要する仕事、 W_{ad} 、は 0.861 J/m^2 と評価できる。

同様の解析より、界面の相互作用を $1/10$ (D_{1-2} を両材料の相乗平均の $1/100$) に設定した材料では、界面理想強度は $\sigma_{zzC} = 0.489 \text{ GPa}$ である。 σ_{zzC} はほぼ $1/10$ である。

一方、格子定数のミスフィットが存在しない材料 1 と 3 の界面理想強度は、 $\sigma_{zzC} = 5.47 \text{ GPa}$ となり、材料 1 と 2 の界面よりも強い。

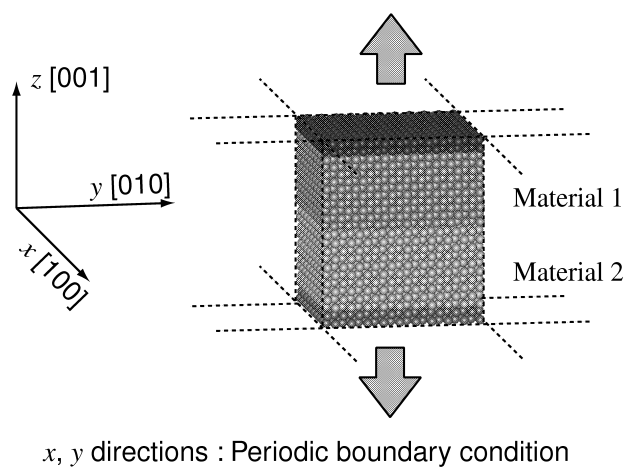


Fig. 4.2 Simulation cell for calculation of ideal interface strength.

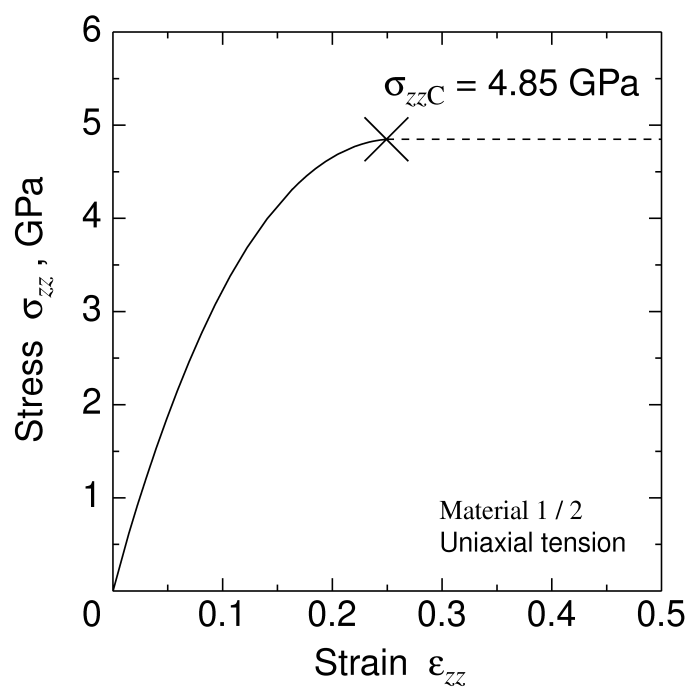


Fig. 4.3 Stress-strain curve in uniaxial tension of interface model (Fig. 4.2).

4.3 薄膜はく離のシミュレーション方法

4.3.1 原子シミュレーション

図 4.4 に示す硬い基板 (材料 2) の上に積層した薄膜 (材料 1) に図 4.5 に示す荷重が負荷された場合に、界面端からはく離する様子をシミュレーションした。原子数は、材料 1 が 14520 (セルサイズ: $11a_1 \times 55a_1 \times 6a_1$)、材料 2 が 14400 (セルサイズ: $10a_2 \times 60a_2 \times 6a_2$) である。 x 方向には周期境界条件を課した。材料 1 と 2 は fcc 結晶構造とし、界面 (xy 平面) が (001) 面となるように配置した。 $y = 0$ の位置に、材料 1 と 2 の接合端部角度が $90^\circ - 180^\circ$ である界面端を有している。

材料 1 に、以下に示す 3 種類の荷重 (図 4.5) を与えた。

- (a) 上端 2 層に分布荷重を負荷 (モデル 1).
- (b) 上端 2 層の端部 5.05 nm に分布荷重を負荷 (モデル 2).
- (c) 上端 2 層の端部 0.721 nm に均等荷重を負荷 (モデル 3).

なお、剛性の高い基板材料を模擬するため、材料 2 の下端 2 層は変位を固定した。この薄膜/基板を連続体と考えた場合の界面上の応力分布を模式的に図 4.6 に示す (4.3.3 節参照)。負荷形状によって、界面端の応力集中度合が異なる。モデル 1, 2, 3 の荷重条件は、順に界面端近傍の応力集中が局所的になるように意図して設定したものである。

負荷を段階的に上げ、分子動力学法により各負荷段階での安定配置を求めた。初期配置から 100000 ステップの緩和計算の後、荷重を 10000 ステップごとに一定量ずつ増加した。モデル 1 と 2 では、最大荷重を 1.0×10^{-11} N (1 原子あたり) ずつ、他の原子は図 4.5 の負荷分布に対応した荷重増分だけ付加した。モデル 3 では、対応する原子に 1 原子あたり 1.0×10^{-11} N ずつ荷重を加えた。各段階における緩和計算の初期温度を 0.1 K とし、5 K までの温度上昇を許容した。また、各負荷段階で、3000 ステップ以降では 100 ステップごとに、8000 ステップ以降は毎ステップごとに、全原子の運動量を取り去って温度を 0 K にした。はく離き裂が生じる直前では、1 段階で加える荷重を小さくし、緩和時間を長くすることで、その様相を詳細に調べた。なお、時間ステップは 5 fs、原子間ポテンシャルのカットオフ距離は 0.9 nm とした。

また、界面にミスフィットが存在しない場合の解析として、図 4.7 に示す薄膜 (材料 1) を格子定数の等しい基板 (材料 3) の上に積層した材料に対する界面端からはく離シミュレーションを行った。原子数は、材料 1 が 1320 (セルサイズ: $a_1 \times 55a_1 \times 6a_1$)、材料 3 が 1440 (セルサイズ: $a_3 \times 60a_3 \times 6a_3$) である。材料 1 と 3 は fcc 結晶構造とし、界面 (xy 平面) が (001) 面となるように配置した。 x 方向は最小周期である 2 原子層とし、周期境界条件を課した。 $y = 0$ の位置に、材料 1 と 3 の接合端部角度が $90^\circ - 180^\circ$ である界面端

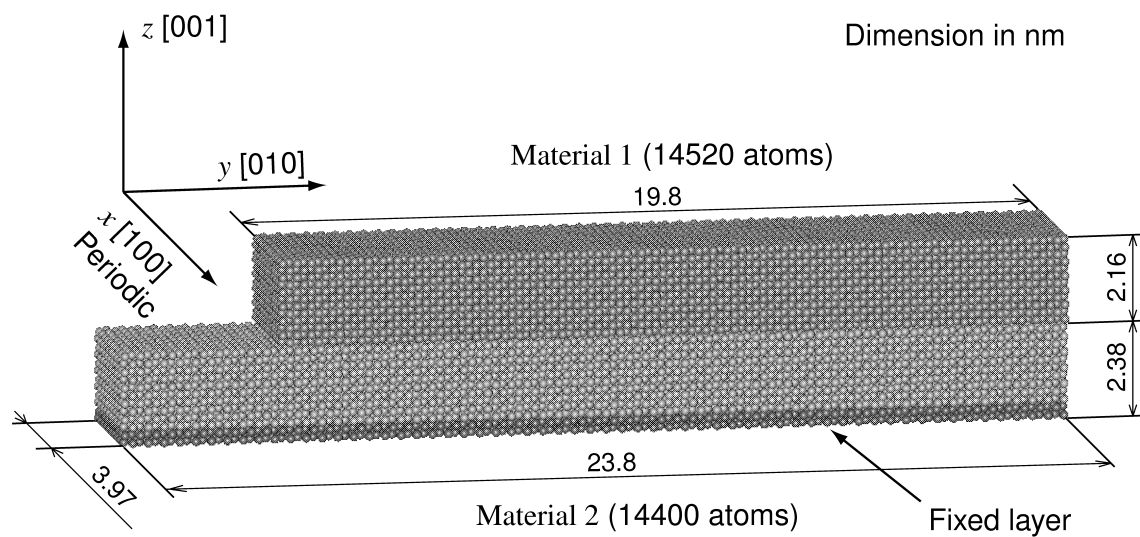


Fig. 4.4 Delamination simulation cell for calculation of materials 1/2.

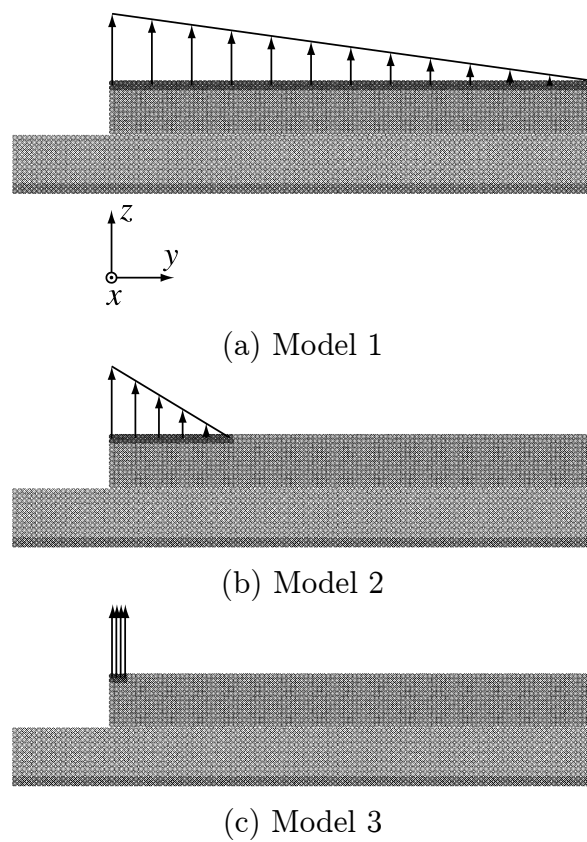


Fig. 4.5 Applied load in the delamination simulations.

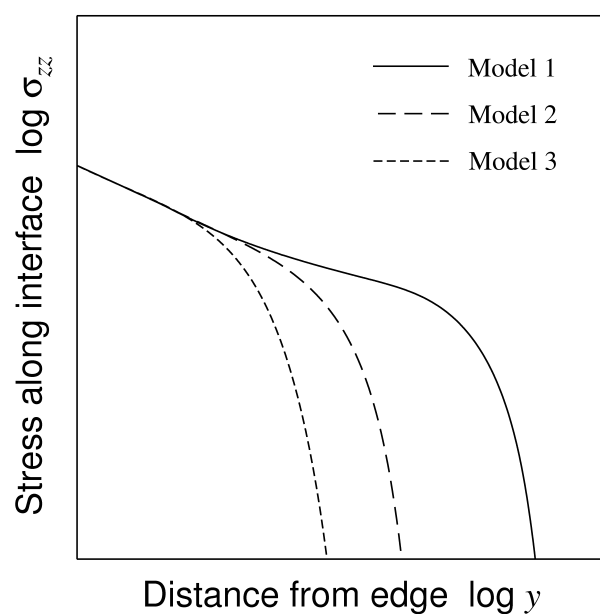


Fig. 4.6 Schematic diagram showing the stress distributions near the interface edge under the three types of load.

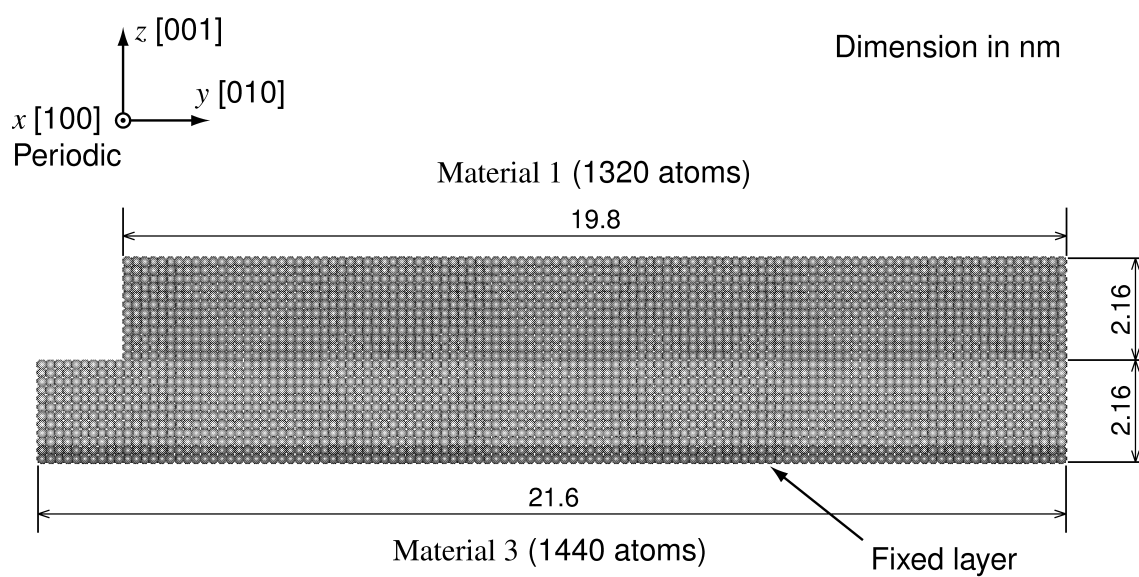


Fig. 4.7 Delamination simulation cell for calculation of materials 1/3.

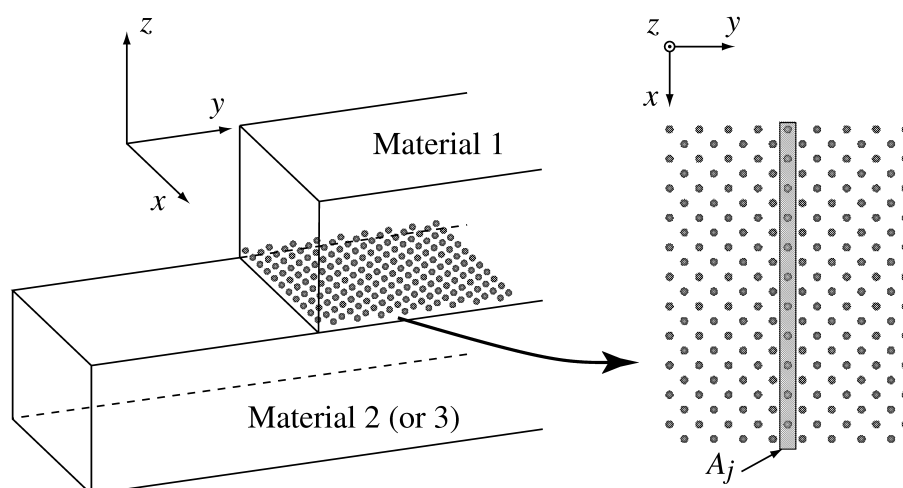


Fig. 4.8 Area for calculation of local stress.

を有している．本材料に対しては，図 4.5(c) のモデル 3 の負荷に対するシミュレーションのみを行った．

4.3.2 局所の応力評価

原子系の応力については，いくつかの評価方法が提案されている [9, 10]．本解析では，界面上の応力を次式 [10] で評価した．

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{A_j} \sum_s \left[\frac{\partial \Phi(r^{\alpha\beta})}{\partial r^{\alpha\beta}} \frac{r_i^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \frac{r_j^{\alpha\beta}}{|r_j^{\alpha\beta}|} \right] \quad (4.6)$$

A_j は j 軸に垂直に設定した面の面積， \sum_s は原子 α と β を結ぶ線分が面 A_j を通過するものすべてについての和をとる．この応力は，ある面を介して作用する力の総和をその面の面積で除したもので，従来の連続体に対するマクロ解析における応力のもっとも自然な拡張である．本解析では，界面端近傍の局所的な応力分布を計算するため，界面を材料 1 の格子を基準に原子単位の細面 (図 4.8) に分けて，式 (4.6) の応力評価を行った．

4.3.3 連続体解析による応力解析 (マクロ解析) 方法

連続体解析による応力分布と比較するため，図 4.4 および 4.7 の薄膜/基板を連続体と仮定して有限要素法 (FEM) 解析により界面上の応力分布を求めた．通常のマクロ 2 層材料として取り扱い，材料 1 と 2 (または 3) のみの変形を考え，界面には完全接合条件 [11] を付与した．図 4.9 にメッシュ分割と境界条件を示す．図 4.5 の負荷原子と同じ位置の接点に荷重を与えた．なお，解析は 2 次元平面ひずみを仮定した．また，薄膜と基板は，立

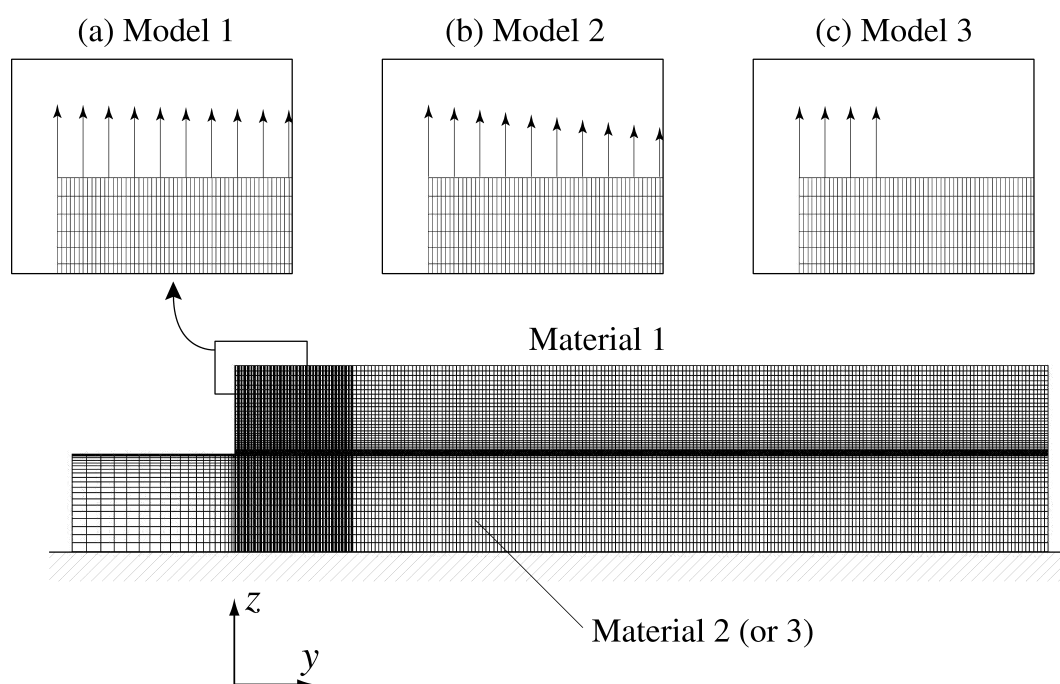


Fig. 4.9 Mesh division and boundary conditions for FEM analysis.

方晶系結晶 (fcc 構造) であり, その対称性から弾性的性質は直交異方性を有する. 本解析では, 結晶基準軸に対する表 4.2 の弾性係数を用い, 異方性を考慮した線形弾性解析を行った.

4.4 解析結果および考察

4.4.1 界面端からのはく離挙動

図 4.4 に示した材料 1 と 2 からなる 2 層材の無負荷状態における緩和後のスナップショットおよび界面上の垂直応力, σ_{zz} , の分布を図 4.10 に示す. 無負荷状態であるため, 界面上の σ_{zz} を平均すると 0 である. しかし, 応力分布は界面全体にわたって一様ではなく, 界面端では引張応力が集中している. 相補的に, 両端から 1 ~ 3 nm 程度の領域では圧縮応力になっている. 界面端部における応力はもっとも高いところで約 0.75 GPa であり, 本材界面の理想強度, σ_{zzC} , と比べると 1/6 程度である. また, 界面端から離れた内側の領域でも, 格子定数のミスフィットに起因して引張応力と圧縮応力が交互に存在する応力場となっている. なお, ミスフィットがない場合 (材料 1 と 3 の界面) では, 界面端近傍では, 材料 1 と 2 の場合と同様な傾向が見られるが, 界面端から離れた内側の領域では一様に 0 である (図 4.11).

各モデルについて, 材料 1 の最上層端部にある原子 1 列に負荷した荷重, F (1 原子あ

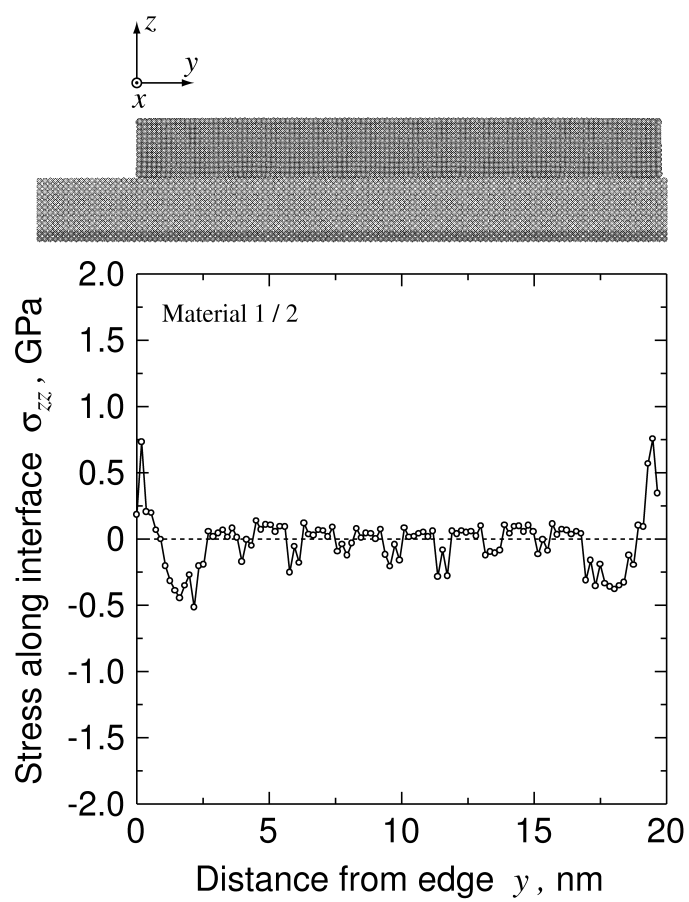


Fig. 4.10 Stress distribution along the interface between materials 1 and 2 before the loading.

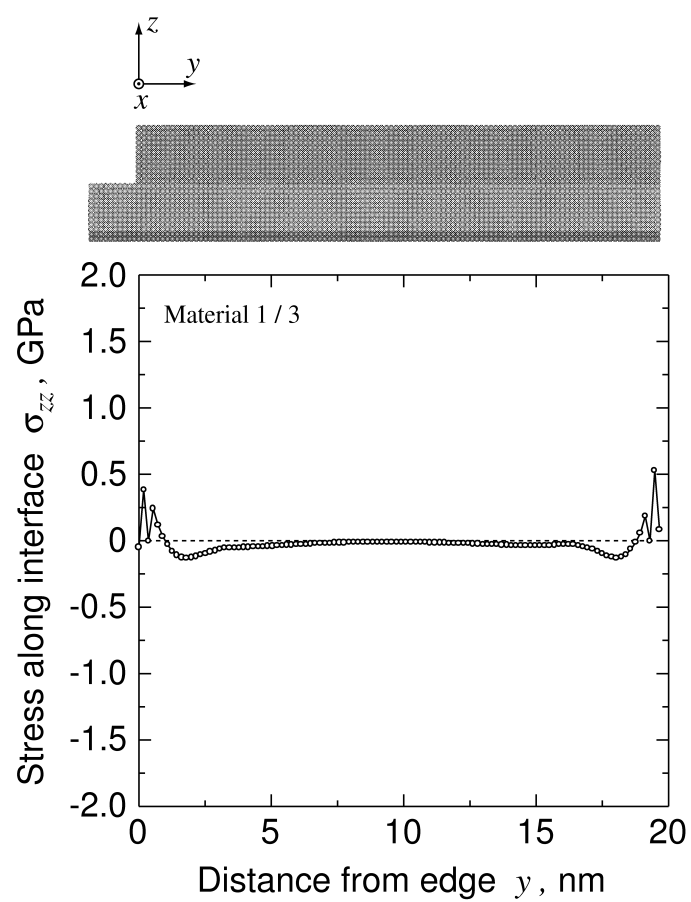


Fig. 4.11 Stress distribution along the interface between materials 1 and 3 before the loading (No misfit dislocations exist).

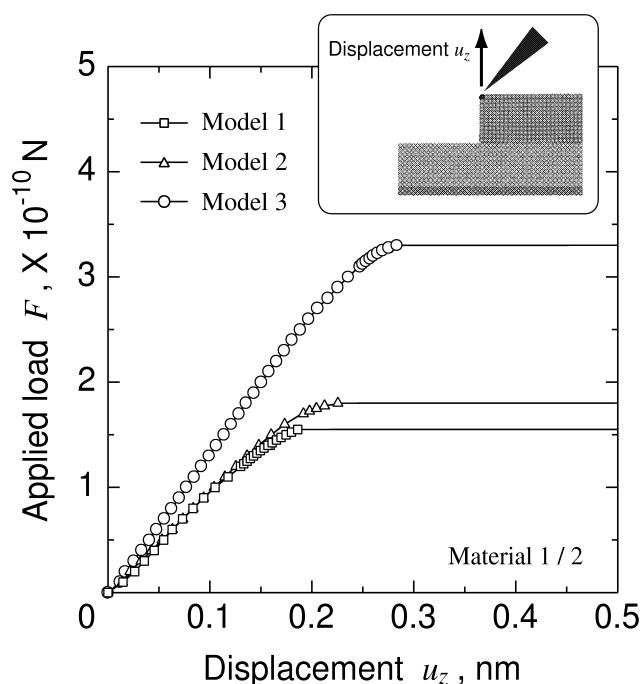


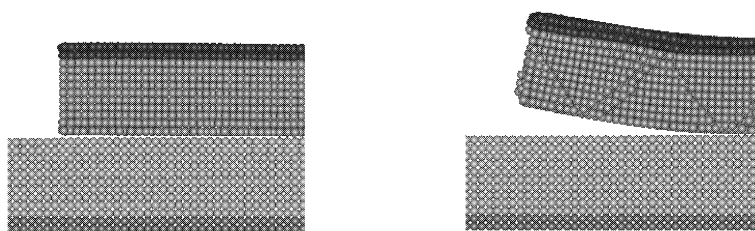
Fig. 4.12 Load-displacement curves.

たりの荷重), とその原子の z 方向変位の平均, u_z , の関係を図 4.12 に示す. いずれの場合も, F の増加に伴い u_z はほぼ線形に上昇し, わずかな非線形性を示した後, 急速破断に至る. 図 4.13 に各モデルの u_z が急速に大きくなる時点の直前と直後のスナップショットを示す. すべてのモデルにおいて, u_z が急速に大きくなる時点ではく離き裂が発生している. また, はく離き裂発生直前まで大きな原子配置の変化は見られない.

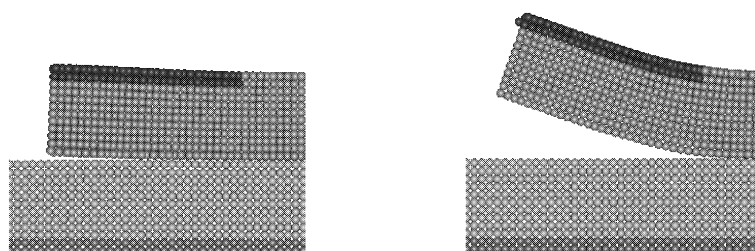
4.4.2 はく離き裂発生条件と線形破壊力学

モデル 1 の各負荷段階における界面上垂直応力, σ_{zz} , の分布を図 4.14(a) に示す. 図中の破線は, FEM 解析より得られた線形弾性応力分布である. 低負荷条件下では, 原子系の応力分布は振動があるものの, 線形弾性解とおおむね一致している. また, 負荷を上昇させて界面端の原子位置での応力が界面理想強度, σ_{zzC} (図 4.3 参照), に達しても, はく離き裂は発生しない. その後は, 負荷を上げてても界面端応力は上昇せず, 順次, 内側原子の応力が σ_{zzC} に達して頭打ちになる. 界面端から数個の原子の応力が σ_{zzC} に達したとき, はく離き裂が発生する. すなわち, はく離き裂発生荷重に近づくと, 界面端近傍の原子系応力は線形弾性解からはずれる傾向がある. モデル 2 と 3 においても, 傾向は変わらない (図 4.14(b) と (c)).

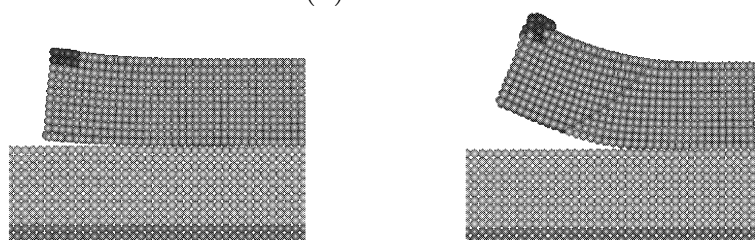
なお, Johnson ポテンシャルを用いたき裂材の原子シミュレーション [12] において, き裂先端の原子系応力が理想強度に達したときにき裂が進展することが報告されている.



(a) Model 1

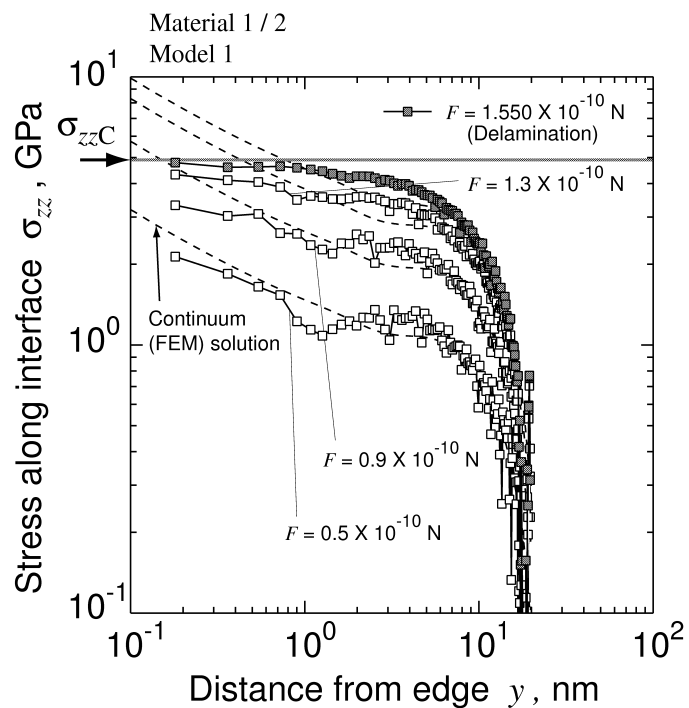


(b) Model 2

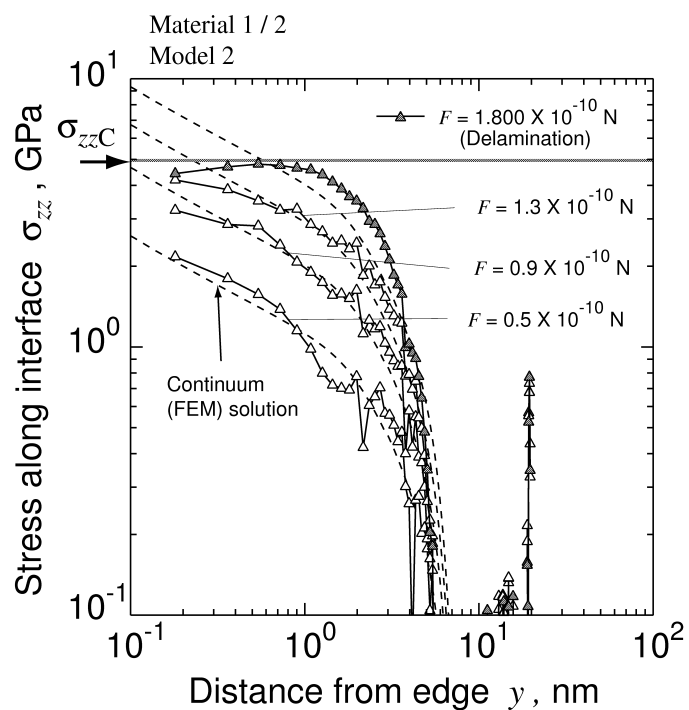


(c) Model 3

Fig. 4.13 Snapshots at the delamination.



(a) Model 1



(b) Model 2

Fig. 4.14 Stress distributions along the interface under the loading.

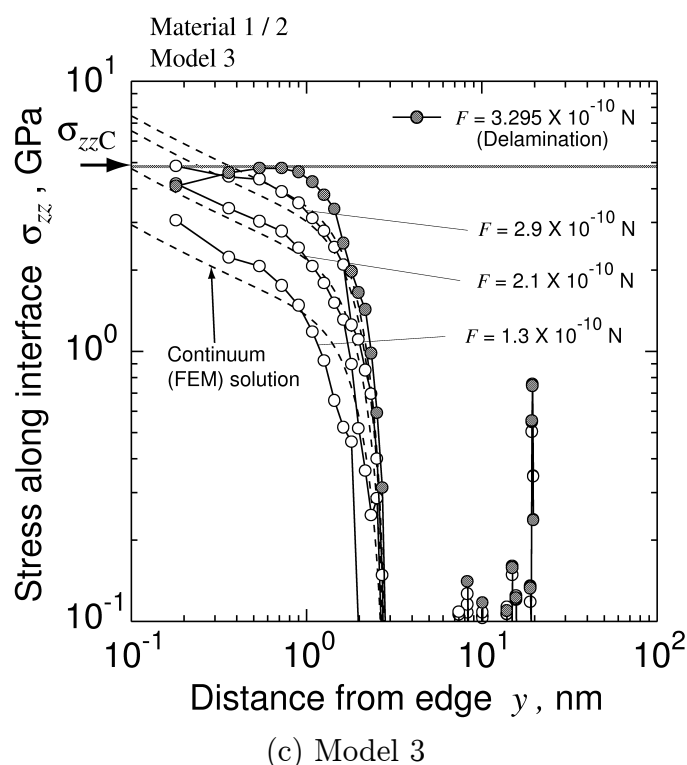


Fig. 4.14 Continued.

しかし、本材の界面端からのはく離き裂は、界面端の応力が σ_{zzC} に達したときに発生しなかった。

モデル1～3のはく離き裂発生時における界面上の σ_{zz} の分布を図4.15に示す。界面端から6個目までの原子の σ_{zz} がおおよそ4～5 GPaで一致している。これは本材界面の理想強度($\sigma_{zzC} = 4.85$ GPa)とほぼ等しい。全体の応力分布が異なるモデル1～3においてこの領域の応力分布が一致したことは、(1) 界面端からのはく離き裂発生が界面端から原子6個程度(約1nm)の応力場に支配されており、(2) その領域の応力が界面の理想強度(σ_{zzC})になったときにはく離き裂が発生すること、を示している。図4.2のケースのように界面に応力が均一に負荷されるときは、界面全体の応力が同時に σ_{zzC} に達し、はく離き裂が発生する。しかし、界面端では、最端の原子の応力が σ_{zzC} に達しても内側の原子の応力は依然として低く、さらに負荷が増加しても内側の原子で負荷を肩代わりできる。そのため、ただちにはく離き裂発生には至らない。ある程度の領域(本材では界面端から原子6個程度)の応力が σ_{zzC} に達したとき、界面が外力を支えきれなくなつてはく離き裂が発生したものと解釈することができる。

一般に、界面端からのはく離強度評価に用いられている応力特異場パラメータを用いた評価[13–16]は、プロセスゾーンが界面端近傍の特異場の領域に比べて十分に小さいときに妥当性を持つ。図4.15の線形弾性解の応力分布(破線)では、界面端近傍で応力が

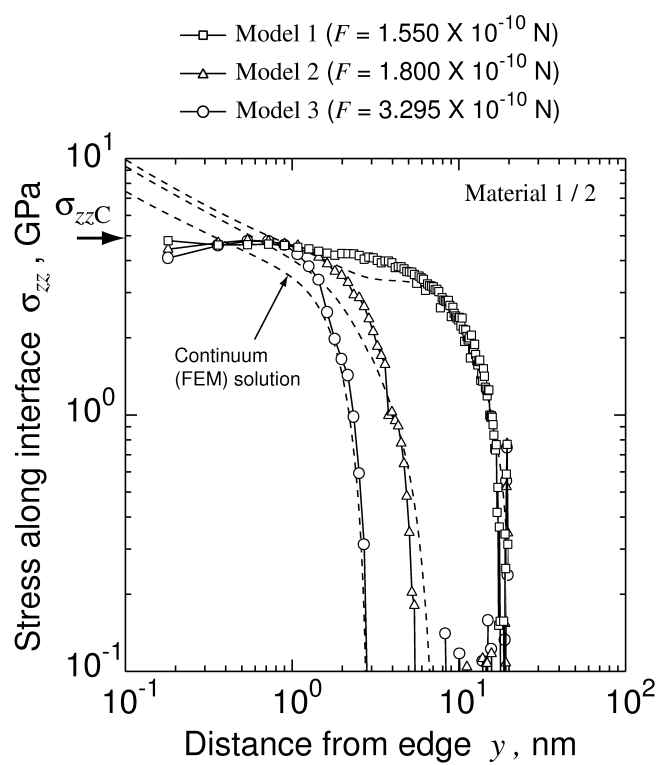


Fig. 4.15 Stress distributions along the interface at the delamination.

特異となっているが、特異場の領域は1 nm程度である。これは図4.15に示したはく離き裂発生支配領域とほぼ同じ大きさである。この領域では原子系の応力分布は線形弾性解と大きく異なっており、特異場にはなっていない。すなわち、膜が薄い場合には、たとえ脆性破壊であっても線形破壊力学に基づく強度評価が意味を持たない。換言すれば、原子6個分程度が本材の場合のプロセスゾーンであると考えることができ、系のスケールが10～100 nm オーダに大きくなると、はく離き裂発生に関与する領域が相対的に小さくなるため線形破壊力学評価が妥当性を持つようになると考えられる。

なお、この原子系応力と線形弾性解の相異は、主に界面における変形の非線形性(図4.3参照)に起因している。この(図4.3の破線部を含む)非線形特性を考慮した要素を界面(材料1と2の間)に配置することによって、連続体解析においても原子系シミュレーションの応力分布と類似した分布を得ることができると予想される。しかし、界面とは両材料の境界であり、ある質量を持った物質ではない。したがって、界面を構成する原子間を連続体と仮定し、これを特別な要素として配置することは物理的根拠が乏しい。

4.4.3 界面強度の影響

界面の相互作用を1/10(界面の相互作用を表すパラメータ, D_{1-2} , を両材料の相乗平均の1/100)に設定した材料についてのはく離き裂発生時における界面上の垂直応力, σ_{zz} , の分布を図4.16に示す。界面理想強度, σ_{zzC} , は約1/10($\sigma_{zzC} = 0.489$ GPa)となっているが、ほぼ図4.15と同様の傾向が見られる。界面端からの距離, y , が2 nm程度の領域の応力が σ_{zzC} となっており、はく離き裂発生を支配する領域は、図4.15の場合よりやや広くなる傾向がある。

4.4.4 格子定数のミスマッチの影響

図4.7に示した材料1と3からなる2層材のはく離き裂発生時における界面上の垂直応力, σ_{zz} , の分布を図4.17に示す。ミスフィットが存在しないため界面理想強度, σ_{zzC} , は高く($\sigma_{zzC} = 5.47$ GPa)なっているが、ミスフィットが存在する場合(図4.14(c))と同様に、約1nm程度の応力が σ_{zzC} に達したときにはく離き裂が発生する。図4.18に、ミスフィットが存在する場合(材料1と2)と存在しない場合(材料1と3)について、はく離き裂発生時における界面上の σ_{zz} を σ_{zzC} で無次元化して示す。両者はほぼ一致しており、大局的なはく離挙動は変わらない。

材料1と2の界面では、ミスフィット転位が存在するものの、ミスマッチの程度は小さく(格子定数の比が10:11)、はく離挙動に及ぼす影響は小さい。ただし、系のスケールや界面の不整合度合によっては、ミスフィット転位の影響が無視できない可能性がある。

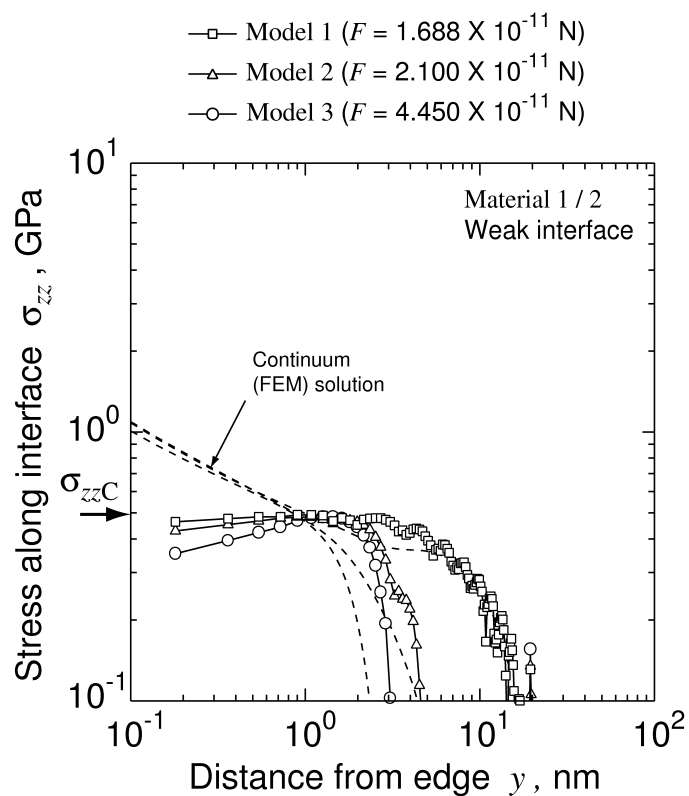


Fig. 4.16 Stress distributions along the interface at the delamination (Weak interface).

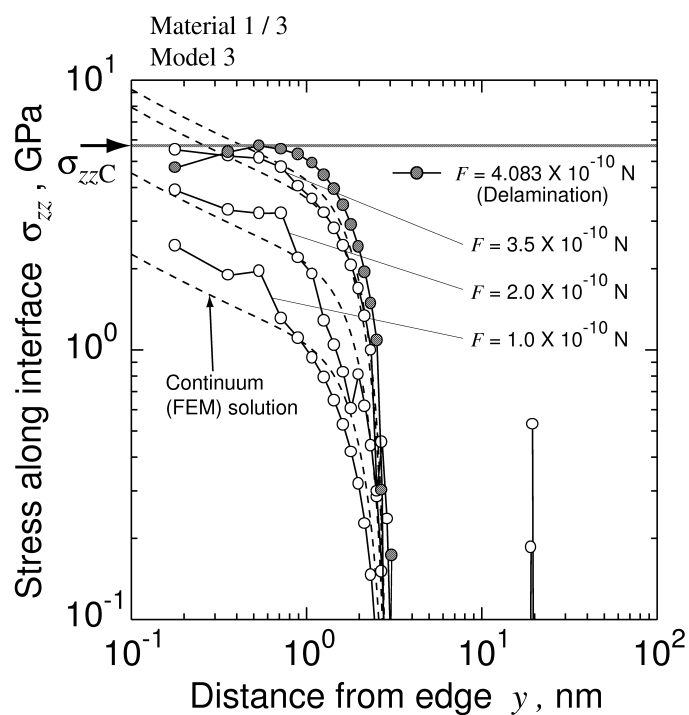


Fig. 4.17 Stress distributions along the interface between materials 1 and 3 at the delamination (No misfit dislocations exist).

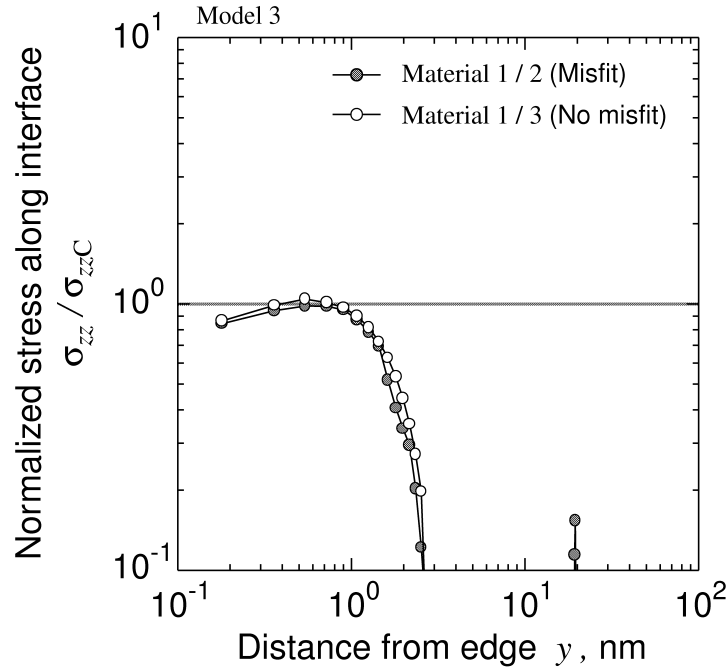


Fig. 4.18 Stress distributions along the interface at the delamination normalized by the ideal interface strength.

4.5 不安定性解析によるはく離き裂発生クライテリオン

ここでは、原子構造体に対して、変形に伴うエネルギーバランスから不安定変形開始条件を評価する方法 [17, 18] を用いて、本材のはく離き裂発生クライテリオンを評価した。

4.5.1 原子構造体の不安定変形開始条件および不安定変形モードの解析方法

図 4.19 に模式的に示すように、外部から荷重が負荷され、変位拘束された原子 N 個からなる原子構造体を考える。この構造体の温度は 0 K であり、安定状態にあるものとする。構造体の剛体並進と回転の自由度 (6 自由度) および変位拘束により減少する自由度 (例えば L 自由度拘束されているとする) を取り除くと、この原子構造体の自由度, M , は $3N - 6 - L$ である。ここで, M 次元ベクトル

$$\mathbf{R} = {}^t(R_1, \dots, R_m, \dots, R_M) \quad (4.7)$$

を考えると、構造体の任意の変形は \mathbf{R} の変化として記述される。ここで, R_m ($m = 1, \dots, M$) は拘束しない座標成分である。

さて、外部荷重も含めた系の全ポテンシャルエネルギー, Π , は、構造体のひずみエネルギー (原子間ポテンシャルエネルギー), U , と、外部荷重による仕事のポテンシャルエネ

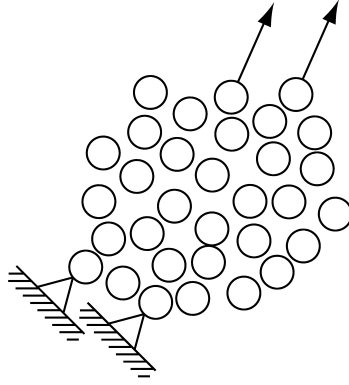


Fig. 4.19 Boundary condition of atomic structure.

ルギに対する寄与分, V , に分けられ,

$$\Pi = U + V \quad (4.8)$$

と表される. Π を微小変形, $\Delta \mathbf{R}$, について Taylor 級数展開すると

$$\Pi(\mathbf{R} + \Delta \mathbf{R}) = \Pi(\mathbf{R}) + \sum_{m=1}^M \frac{\partial \Pi}{\partial R_m} \Delta R_m + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^M \frac{\partial^2 \Pi}{\partial R_m \partial R_n} \Delta R_m \Delta R_n + \cdots \quad (4.9)$$

となる. 系は微小変形前には安定状態であるので, 系のポテンシャルエネルギーの第 1 変分である右辺第 2 項は 0 である. 一方, 外部荷重は一定であるので, 負荷原子に対する仕事はその原子の変位量に比例するため,

$$\frac{\partial^2 V}{\partial R_m \partial R_n} = 0 \quad (4.10)$$

となる. したがって, 3 次以上の項を無視して式 (4.9) を整理すると

$$\Delta \Pi \equiv \Pi(\mathbf{R} + \Delta \mathbf{R}) - \Pi(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} {}^t \Delta \mathbf{R} \mathbf{A} \Delta \mathbf{R} \quad (4.11)$$

となる. ただし, 行列 \mathbf{A} は

$$\begin{aligned} A_{mn} &\equiv \frac{\partial^2 \Pi}{\partial R_m \partial R_n} \\ &= \frac{\partial^2 U}{\partial R_m \partial R_n} \quad (m, n = 1, \dots, M) \end{aligned} \quad (4.12)$$

である. $\Delta \Pi$ は変形に伴う全ポテンシャルエネルギーの変化量を表しており, この値が負になると外力の増加を必要とせずに連続的に変形が進行する不安定状態となる. 逆に, この値が正であれば構造体は安定である.

いま, 行列 \mathbf{A} の M 個の固有値を η_m ($\eta_1 < \cdots < \eta_m < \cdots < \eta_M$) とし, η_m に対する固有ベクトルを \mathbf{p}_m とする. ただし, \mathbf{p}_m は規格化されているものとする. この \mathbf{p}_m からな

る行列 $\mathbf{P} = (\mathbf{p}_1 \cdots \mathbf{p}_M)$ を考えると、行列 \mathbf{A} は行列 \mathbf{P} を用いて

$$\mathbf{P}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{P} = {}^t \mathbf{P} \mathbf{A} \mathbf{P} = \begin{pmatrix} \eta_1 & & \mathbf{0} \\ & \ddots & \\ \mathbf{0} & & \eta_M \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

と対角化される。ここで

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{Q} &= \mathbf{P}^{-1} \Delta \mathbf{R} \\ &= {}^t(\Delta Q_1, \cdots, \Delta Q_M) \end{aligned} \quad (4.14)$$

なる $\Delta \mathbf{Q}$ を考えると、

$$\begin{aligned} \Delta \Pi &= \frac{1}{2} {}^t(\mathbf{P} \Delta \mathbf{Q}) \mathbf{A} (\mathbf{P} \Delta \mathbf{Q}) \\ &= \frac{1}{2} {}^t \Delta \mathbf{Q} ({}^t \mathbf{P} \mathbf{A} \mathbf{P}) \Delta \mathbf{Q} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{m=1}^M \eta_m (\Delta Q_m)^2 \end{aligned} \quad (4.15)$$

となる。構造体が安定であるのは、任意の $\Delta \mathbf{Q}$ に対して式 (4.15) が正となるときであり、これはすべての η_m が正となることに等しい。逆に、ある $\Delta \mathbf{Q}$ に対して $\Delta \Pi$ が 0 となることが不安定変形開始条件であり、それは $\eta_1 < \eta_2 < \cdots < \eta_M$ から

$$\eta_1 = 0 \quad (4.16)$$

$$\Delta Q_m = 0 \quad (m = 2, \cdots, M) \quad (4.17)$$

となることである。このとき、

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{R} &= \mathbf{P} \Delta \mathbf{Q} \\ &= \Delta Q_1 \mathbf{p}_1 \end{aligned} \quad (4.18)$$

となる。つまり、不安定変形開始条件 (式 (4.16)) に達したときの $\Delta \mathbf{R}$ は、最小固有値、 $\eta_1 (= 0)$ 、に対応する固有ベクトル、 \mathbf{p}_1 、の ΔQ_1 倍となる。ここで、 ΔQ_1 の値は不定であるが、 \mathbf{p}_1 の各成分は行列 \mathbf{A} から決定できる。したがって、 \mathbf{p}_1 から不安定変形開始時における原子の不安定変形方向への微小変位量 (ΔQ_1 で除した相対的な微小変位量)、すなわち不安定変形モード、を評価することができる。

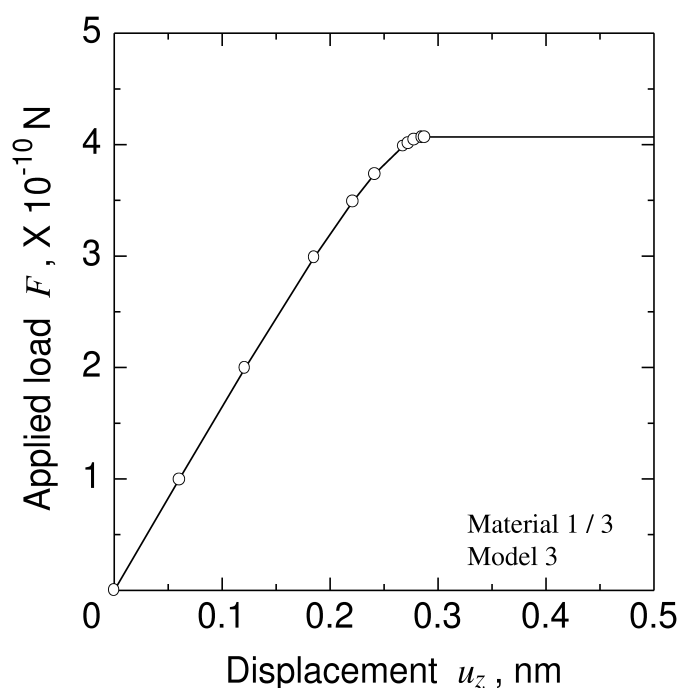


Fig. 4.20 Load-displacement curve.

4.5.2 はく離き裂発生クライテリオンおよび変形モード

ミスフィットの有無によらず大局的なはく離挙動は同様であったので、原子数の少ない材料1と3の界面を評価の対象とした。モデル3の負荷(図4.5(c))を与えたときの材料1の最上層端部にある原子1列に負荷した荷重、 F (1原子あたりの荷重)、とその原子の z 方向変位の平均、 u_z 、の関係を図4.20に示す。ミスフィットがある場合(図4.12)と同様に、 F の増加に伴い u_z はほぼ線形に上昇し、わずかな非線形性を示した後、急速破断に至る。

各負荷段階における緩和後の原子配置から、行列 \mathbf{A} (式(4.12))とその最小固有値、 η_1 、を求めた。 F と η_1 の関係を図4.21に示す。ただし、 η_1 は無負荷状態における値、 $\eta_1^{(0)}$ 、で無次元化している。 η_1 は F の増加に伴い単調に減少し、 $F = 4.084 \times 10^{-10}$ Nにおいて0に達する。この点がエネルギーバランスから導かれる不安定変形開始点であり、図4.20で u_z が急増するはく離き裂発生点と一致している。図4.17の応力分布では、 $F = 3.5 \times 10^{-10}$ Nにおいて端部の原子が界面理想強度、 σ_{zzC} 、に達するが、このとき η_1 は依然として正であり、系はエネルギー的に安定である。したがって、不安定なはく離き裂発生には至らない。系の不安定開始点である $\eta_1 = 0$ が満たされたとき、はく離き裂が発生する。本材のはく離き裂発生クライテリオンは、原子構造体のエネルギーバランスから導かれる不安定条件($\eta_1 = 0$)により評価できる。

$\eta_1 = 0$ に対応する固有ベクトル、 \mathbf{p}_1 、より求めた不安定変形モードを図4.22に示す。

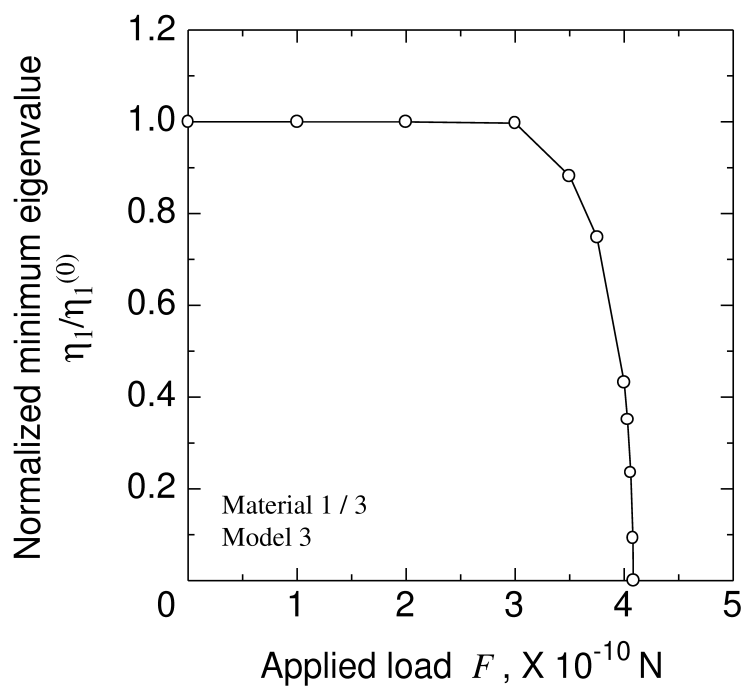


Fig. 4.21 Relationship between normalized minimum eigenvalue and applied load.

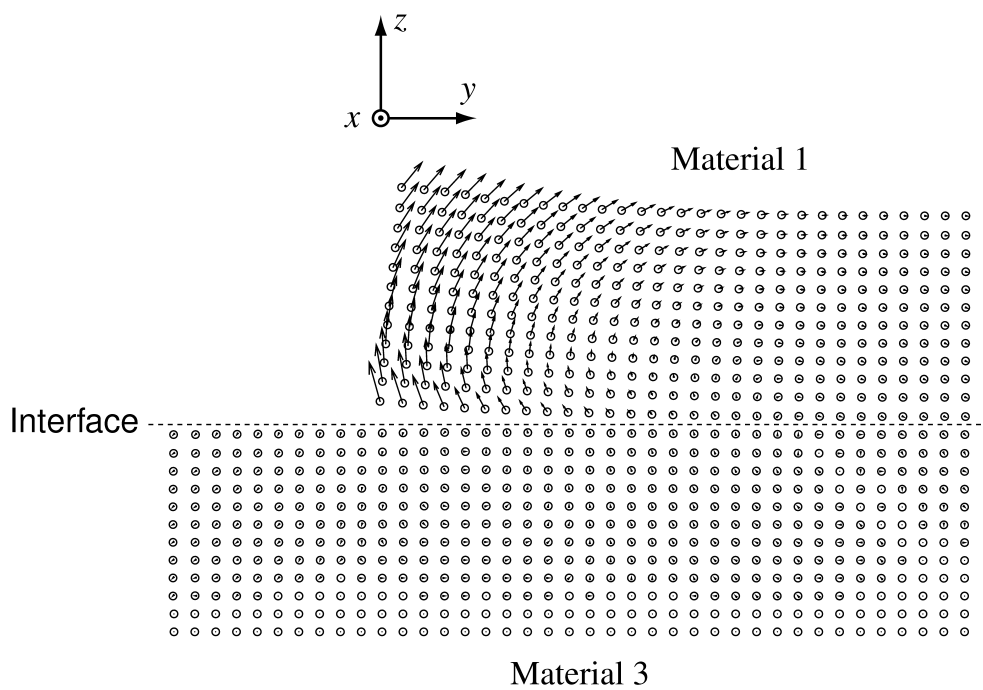


Fig. 4.22 Eigenvectors at the delamination.

材料1の界面端近傍の原子は z 方向に大きく変位することがわかる。これは、界面端からはく離き裂発生と対応している。また、界面端から離れるにつれて原子の変位量が小さくなっており、遠方領域の原子ははく離き裂発生に対する寄与が小さいことを示している。

4.6 結言

本章では、ナノ薄膜/基板の界面端からの脆性的はく離き裂発生クライテリオンについて検討するため、モデルポテンシャル (Morse ポテンシャル) を用いて原子シミュレーションを行った。得られた結果は以下のように要約できる。

- (1) 負荷の分布形状を変えることにより、薄膜/基板の界面端近傍における応力集中度合の異なるシミュレーションを実施できる。
- (2) 低負荷条件下では、原子シミュレーションにおける界面上応力の分布は、連続体を仮定した線形弾性解とおおむね一致する。
- (3) 界面端近傍では、応力が界面理想強度に達すると、負荷を増しても応力は上昇しなくなる。これ以降は、原子系の界面端近傍の応力分布は連続体を仮定した線形弾性解析と一致しない。
- (4) 本材では、界面端近傍の原子6個分 (約1 nm) の領域の応力がはく離き裂発生を支配している (プロセスゾーン)。その領域の原子系応力が界面理想強度に達したときに、はく離き裂が発生する。
- (5) 厚さがナノメートルオーダの薄膜のはく離に対しては、プロセスゾーン寸法が特異場領域のそれと同程度になるため、線形破壊力学は適用できない。
- (6) エネルギーバランスから不安定変形開始条件を評価する方法により、はく離き裂発生クライテリオンを評価できる。また、不安定変形モードははく離き裂発生時の原子移動モードと対応している。

第4章の参考文献

- [1] T. L. Becker Jr., J. M. McNancy, R. M. Cannon, R. O. Ritchie, Limitations on the use of the mixed-mode delaminating beam test specimen: Effects of the size of the region of K-dominance, *Mechanics of Materials*, Vol. 25, pp. 291-308, 1997.
- [2] M. I. Baskes, J. E. Angelo, C. L. Bisson, Atomistic calculations of composite interfaces, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol. 2, pp. 505-518, 1994.
- [3] K. Gall, M. F. Horstemeyer, M. V. Schilfgaarde, M. I. Baskes, Atomistic simulations on the tensile debonding of an aluminum-silicon interface, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 48, pp. 2183-2212, 2000.
- [4] 須賀唯知, 船橋章, 高橋裕, 分子動力学的手法による界面き裂の解析, 日本機械学会論文集 A, Vol. 57, pp. 678-685, 1991.
- [5] 久保司郎, 中田匡浩, 大路清嗣, 石井晃弘, 分子動力学法を用いた異種接合材の界面き裂先端近傍の変形と破壊の解析, 日本機械学会論文集 A, Vol. 65, pp. 560-566, 1999.
- [6] 北川浩, 北村隆行, 澁谷陽二, 中谷彰宏, 初心者のための分子動力学法, 養賢堂, pp. 46-68, 1997.
- [7] L. A. Girfalco, G. V. Weizer, Application of the Morse potential function to cubic metals, *Physical Review*, Vol. 114, pp. 687-690, 1959.
- [8] S. K. Das, D. Roy, S. Sengupta, Volume change in some substitutional alloys using Morse potential function, *Journal of Physics F*, Vol. 7, pp. 5-13, 1977.
- [9] D. H. Tsai, The virial theorem and stress calculation in molecular dynamics, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 70, pp. 1375-1382, 1979.
- [10] K. S. Cheung, S. Yip, Atomic-level stress in an inhomogeneous system, *Journal of Applied Physics*, Vol. 70, pp. 5688-5690, 1991.
- [11] 結城良治, 石川晴雄, 岸本喜久雄, 許金泉, 界面の力学, 培風館, pp.12-14, 1993.
- [12] 柳田信義, 渡部修, α 鉄のき裂進展の分子動力学シミュレーションにおける格子方位の影響: 主要すべり方向を面内に含む場合, 日本機械学会論文集 A, Vol. 61, pp. 1248-1256, 1995.

- [13] 北村隆行, 澁谷忠弘, 上野貴司, 薄膜界面強度評価法の開発と先進 LSI 用銅薄膜のはく離への適用, 日本機械学会論文集 A, Vol. 66, pp. 1568-1573, 2000.
- [14] T. Kitamura, T. Shibutani, T. Ueno, Crack initiation at free edge of interface between thin films in advanced LSI, *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 69, pp. 1289-1299, 2002.
- [15] 服部敏雄, 坂田荘司, 初田俊雄, 村上元, 応力特異場パラメータを用いた接着界面強度評価, 日本機械学会論文集 A, Vol. 54, pp. 597-603, 1988.
- [16] T. Hattori, S. Sakata, G. Murakami, A stress singularity parameter approach for evaluating the interfacial reliability of plastic encapsulated LSI devices, *Journal of Electronic Packaging*, Vol. 111, pp. 243-248, 1989.
- [17] 北村隆行, 梅野宜崇, 辻長知, 原子構造体の不安定性解析法とナノ薄膜の理想強度解析への適用, 日本機械学会論文集 A, Vol. 68, pp. 104-110, 2002.
- [18] 北村隆行, 梅野宜崇, 辻長知, 原子構造体の不安定条件に対する評価法, 第 51 回理論応用力学講演会講演論文集, pp. 431-432, 2002.

第5章 薄膜/基板界面のき裂に対するじん性

5.1 緒言

第2, 3章では, 厚さがサブミクロンオーダーの薄膜(サブミクロン薄膜)と基板の界面端部からのはく離き裂発生強度を力学的に評価した. これは, 微小材料ではき裂発生自体が重大な欠陥となるため, 発生強度がもっとも重要であるとの観点からである. しかし, 実際の電子デバイスなどでは, 製造プロセス中あるいは使用時に生じた界面き裂が, 疲労や種々の環境条件下において徐々に進展し, やがて致命的な破壊へと至るケースも存在する. したがって, 界面強度の総合的理解には, き裂の発生のみならず, 進展に対する抵抗も評価する必要がある. 界面のき裂に対する伝ば抵抗を破壊力学的に評価するためには, 鋭い界面き裂を有する試験片を用いて強度試験を行う必要がある [1]. しかし, サブミクロン薄膜と基板の界面に精度良く予き裂を導入する方法が確立されていないことが, 強度試験を行う上でのネックとなっている.

薄膜/基板界面への予き裂導入法としては, 界面をエッチングすることにより予き裂を導入する方法 [2] (図 5.1(a)) や界面に薄膜との界面強度が低いリリース材料を挿入する方法 [2-5] (図 5.1(b)) が提案されている. しかし, 前者では化学反応域が予き裂前方に形成されるため, 正確な界面の強度を評価することが困難である. また, 予き裂先端が丸くなる可能性がある. 後者では, 評価対象の膜が薄い場合には相対的にリリース材料の厚みを無視することができないため鋭い予き裂とならない. とくに, き裂先端における段差が問題となることがある. いずれの場合も予き裂から充分長くき裂を伝ばさせた場合には, これらの欠点は消失する. 近年, 界面き裂を安定進展させようとする研究もいくつか行われている [6, 7]. しかし, 微小材料の試験ではき裂を充分長く伝ばさせることが困難な場合が多く, 前方に損傷がなく鋭い予き裂導入法を開発する必要がある.

本章では, 製膜法による薄膜と基板の界面強度の違いを利用することで従来の方法の欠点を取り除いた界面予き裂導入法を開発し, サブミクロン銅 (Cu) 薄膜とシリコン (Si) 基板界面のき裂に対するじん性を評価した.

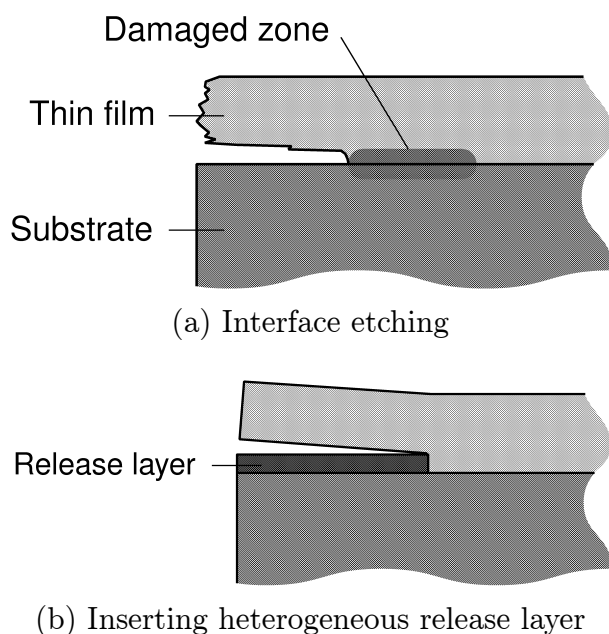


Fig. 5.1 Schematic illustrations of previous method for introducing pre-crack.

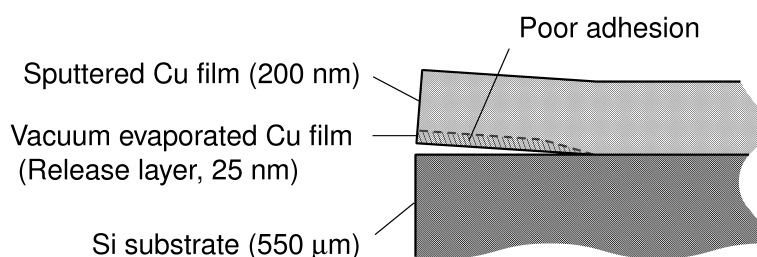


Fig. 5.2 Schematic illustration showing proposed method of pre-cracking along interface between thin film and substrate.

5.2 薄膜/基板への界面予き裂導入法

5.2.1 予き裂導入法のアイデア

ここで提案する予き裂導入法のアイデアを、図 5.2 に模式的に示す。本研究では、大規模集積回路 (LSI) 用配線材料として実用化されている Cu 薄膜と Si 基板の界面を評価の対象とした。後述するように、製膜法によって同一材料でも基板との界面強度が異なる。これを利用して、基板との界面強度が弱い部分 (図 5.2 中のハッチ部) と強い部分からなる同一材料 (Cu) のごく薄い膜を形成する。その上にさらに Cu を堆積させて所定の厚さの薄膜とする。同一材料であるため、薄膜内の界面 (破線) は強く、Cu/Si 界面に強い部分と弱い部分が存在する材料が作製できる。この材料に適当な負荷を与え、弱い界面のみをはく離させることで鋭い界面予き裂を導入する。なお、本手法は、被着体との

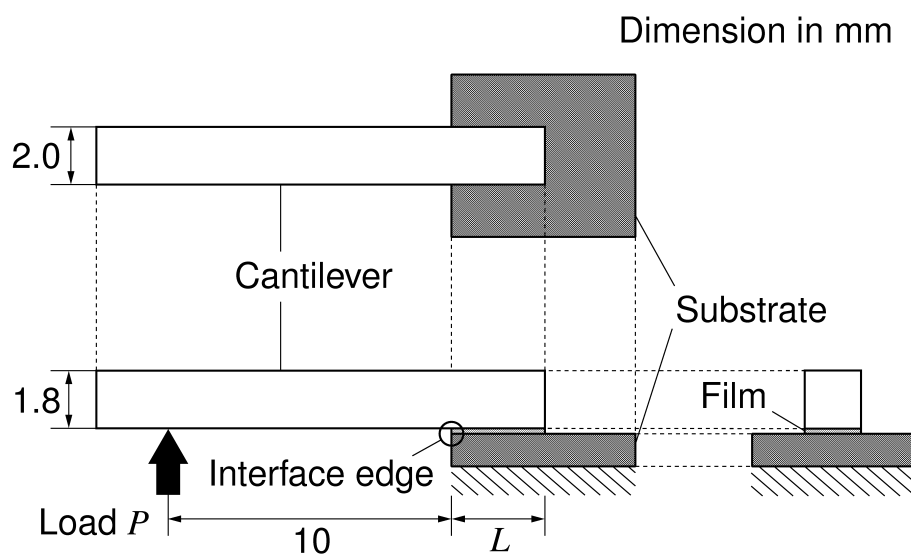


Fig. 5.3 Fracture test for evaluating interface strength of specimen without crack.

Table 5.1 Interface strength.

	σ_{yC} , MPa
Cu(VE)/Si	17.5
Cu(SP)/Si	77.0

界面強度が異なる2種類の方法で製膜できる材料であれば，Cuに限らず用いることができる．

5.2.2 製膜法による界面強度の相異

Cuの製膜法として，真空蒸着法とスパッタリング法を用いた．まず，両方法により製膜した材料の界面強度の違いを評価するため，Si基板(厚さ: $550\ \mu\text{m}$ ，表面:(100)面)上に，Cuを真空蒸着した材料(Cu(VE)/Si)とスパッタリングにより製膜した材料(Cu(SP)/Si)について，図5.3に示すき裂がない場合の薄膜界面端強度評価用試験片を準備した(第2章)．両材料とも，Cuの膜厚は200 nmである．これより，図5.3に示すタイプIの試験(第2章2.2.1節参照)を行った．両材料において，薄膜が基板からはく離したときの界面端近傍の垂直応力， σ_{yC} (界面端からの距離: 1.5 nm)，を表5.1に示す．スパッタリングによる材料Cu(SP)/Siの界面強度は，真空蒸着した材料Cu(VE)/Siのその約4倍であった．

5.2.3 供試材作製プロセス

前出の図 5.2 中に、供試材の構成と膜厚を示す。前節の結果より、予き裂を導入するためのリリース界面部として界面強度の低い真空蒸着 Cu 薄膜を、薄膜全体としてはスパッタ Cu 薄膜を採用した。リリース材料挿入による薄膜上面の段差を小さくするため、真空蒸着 Cu 薄膜はスパッタ Cu 薄膜に比べて薄く ($1/8$) 設定した。

具体的な作製手順を図 5.4 に示す。

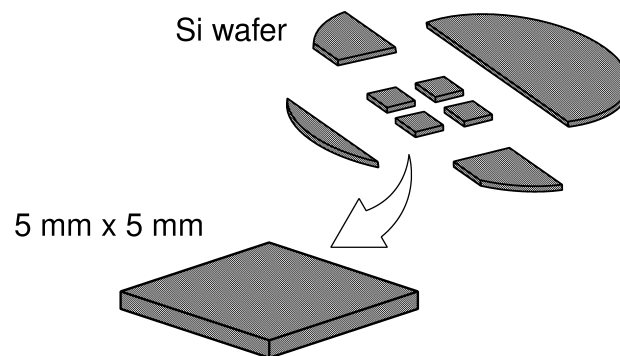
- (1) 厚さ $550\ \mu\text{m}$ の Si 基板 (表面 : (100) 面) を 1 辺が約 $5\ \text{mm}$ の正形状に切り出した。
- (2) 切り出した材料を有機溶剤 (アセトン, イソプロピルアルコール) を用いて超音波洗浄した後, リリース材料を製膜する部分 (エッジからの距離, a_i) 以外をメタルマスクで覆い, 抵抗加熱真空蒸着法により厚さ $25\ \text{nm}$ の Cu を蒸着した。なお, 製膜には $1.3 \times 10^{-3}\ \text{Pa}$ の真空を用いた。
- (3) メタルマスクを取り除いた。
- (4) スパッタリングにより Cu 薄膜を $200\ \text{nm}$ 製膜した。なお, 製膜は, チャンバ内の圧力を $6.7 \times 10^{-6}\ \text{Pa}$ まで低下させた後, $0.27\ \text{Pa}$ のアルゴン (Ar) 雰囲気中で行った。

予備試験の結果, 真空蒸着 Cu 薄膜端部の傾斜が急になると, 負荷時に真空蒸着 Cu 薄膜とスパッタ Cu 薄膜の境界付近 (図 5.2 破線で示した境界) に割れが生じ理想的なき裂を作製することができなかった (5.3.1 節参照)。そこで, 真空蒸着 Cu 薄膜の製膜時に使用したメタルマスクは, 厚さ約 $1.5\ \text{mm}$ のステンレス板の側面を底面との角度が約 60° になるように鏡面研磨して作製した。その際, マスク底面および側面の凹凸は $1\ \mu\text{m}$ 以下に制御した。この形状は, 試行錯誤の結果, 真空蒸着 Cu 薄膜のエッジの傾斜が適度に緩やかになるように決定した。図 5.5 に, スパッタ Cu 薄膜を製膜する前の真空蒸着 Cu 薄膜端部近傍の原子間力顕微鏡 (AFM, 島津製作所製 SPM9500J) 像を示す。端部に向かって真空蒸着 Cu 薄膜の膜厚が徐々に減少し, 緩やかに傾斜している。適度な傾斜をつけることで, 上から製膜するスパッタ Cu 薄膜との接合強度 (図 5.2 破線で示した境界の強度) を高くすることができる。

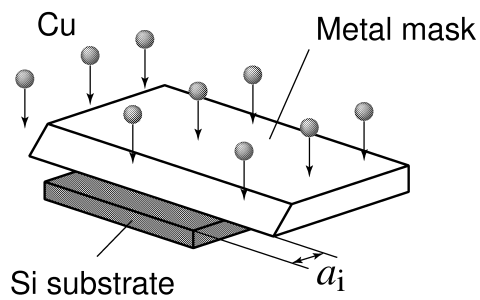
5.2.4 負荷方法

作製した材料に対して, 図 5.6 に示す方法によって負荷した。ステンレス製のカンチレバーをリリース界面 (真空蒸着 Cu 薄膜と Si 基板の界面) が存在する側のエッジに対して垂直にエポキシ系接着剤を用いて接着した。剛性の高いカンチレバーと Si 基板で Cu 薄膜をはさみ込むことで, 薄膜の変形を拘束している。また, カンチレバーと接合していない部分の Cu 薄膜を除去した。これは, き裂近傍以外における薄膜の塑性変形や破

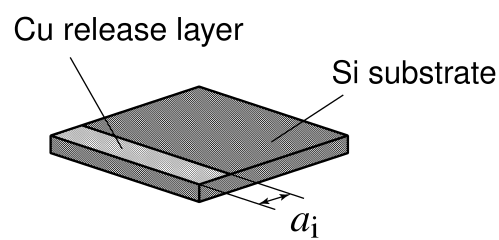
(1) Dicing



(2) Deposition of Cu by vacuum evaporation



(3) Lift off



(4) Deposition of Cu by sputtering

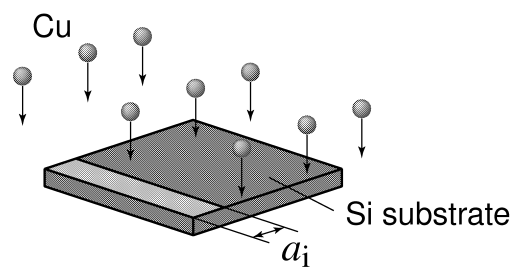


Fig. 5.4 Fabrication procedure of sample.

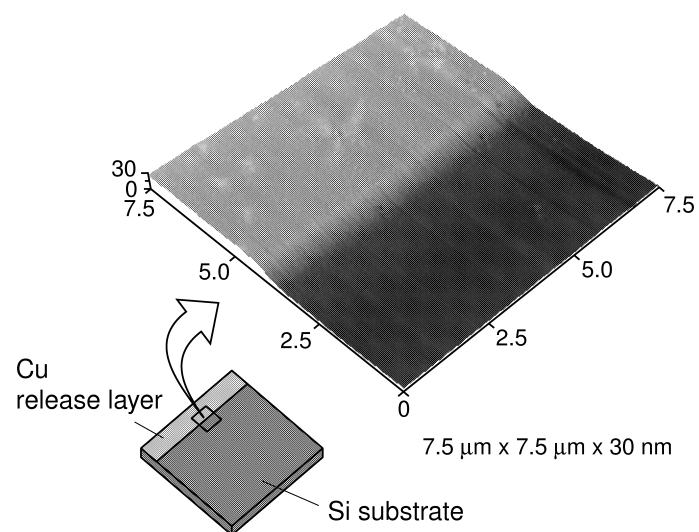


Fig. 5.5 AFM image of edge of Cu release layer.

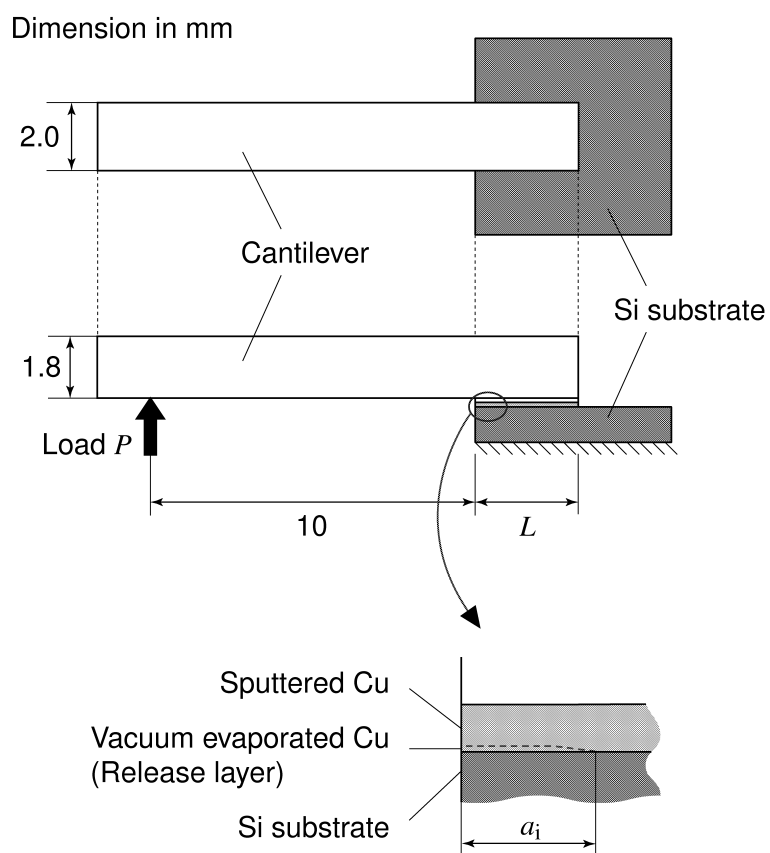


Fig. 5.6 Pre-cracked specimen and loading system.

Table 5.2 Release interface length and specimen size.

	a_i , mm	L , mm
1	0.51	2.22
2	0.57	1.76
3	0.62	2.26
4	0.68	2.69
5	0.74	2.72
6	0.74	2.86

壊を防止するためである．試験片の底面を治具に固定し，電磁力負荷方式の微小圧縮試験機（島津製作所製 MCTE-500，定格：5 N，制御精度：10 mN）を用いて，荷重， P ，を一定の速度（0.2 N/s）で負荷した．このときの荷重点変位， u_y ，を差動トランスを用いた変位測定装置（測定分解能：0.01 μm ）により測定した．表 5.2 に全試験片のリリース界面長さ， a_i ，と接合部長さ， L （図 5.6 参照），の寸法を示す．なお，試験は，室温および大気中で行った．

5.3 試験結果および考察

5.3.1 予き裂の導入

図 5.7 に，予き裂形成前後の荷重， P ，と荷重点変位， u_y ，の関係を示す（試験片 1）． $P > 1.25$ N については後述する．なお，比較のため，図にはき裂を導入していない真空蒸着 Cu 薄膜（200 nm）/Si 基板の弱い界面のみの材料（Cu(VE)/Si-1，全面リリース材料，図 5.3 の試験片形状）に負荷した場合の結果も点線で示している．試験片 1 では，負荷開始から図中の i 点までは，良好な直線関係を保っている．i - ii 間で u_y の急増が見られたが，Cu 薄膜は全面はく離に至らなかった．ここで，i - ii 間に変位の変化速度が速く，この間に変位測定が追従できていない可能性がある．ii 点以降では再び $P - u_y$ 線図が直線関係となり，コンプライアンス， C ，は 0 - i 間より増加した．0 - i 間と ii 点以降の C はそれぞれ $C_1 = 1.92 \mu\text{m}/\text{N}$ ， $C_2 = 2.36 \mu\text{m}/\text{N}$ であり，i - ii 前後で約 23% 増加した．この $P - u_y$ 線図の定性的挙動は他の試験片（2 ～ 6）でも同様であった．

真空蒸着 Cu 薄膜（リリース材料）のみの材料（Cu(VE)/Si-1）では，+点で Cu/Si 界面端から発生したき裂が急速に伝播し，全面はく離に至った．また， C は試験片 1 における i 点までのコンプライアンス（ C_1 ）とほぼ等しい．したがって，リリース界面を導入した試験片 1 の負荷途中で現れた u_y の急増に伴う C の増加が，リリース界面部へのき裂形

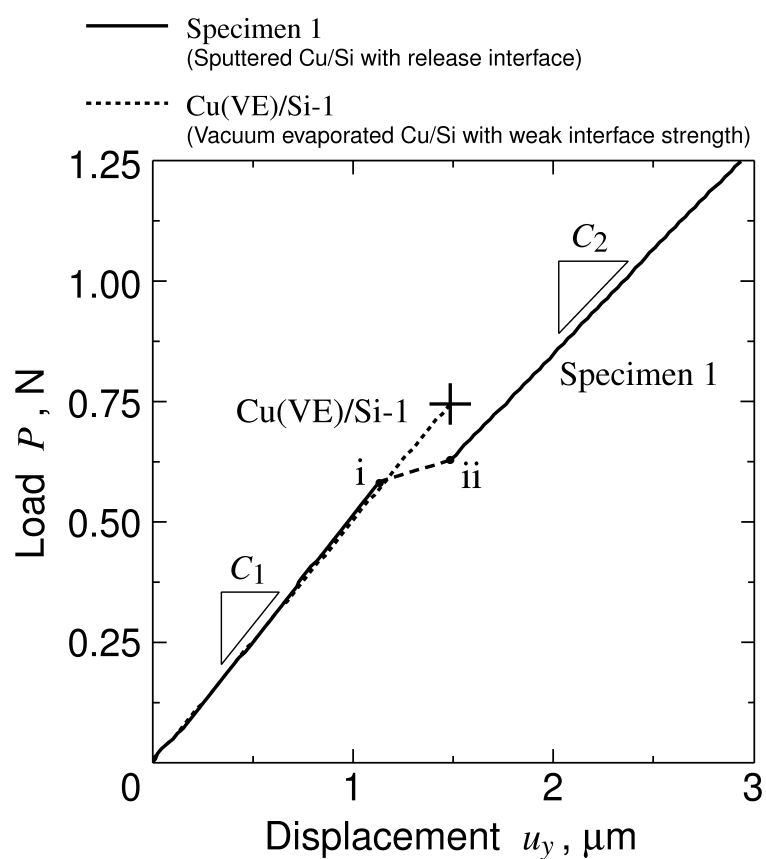


Fig. 5.7 Relationship between load and displacement.

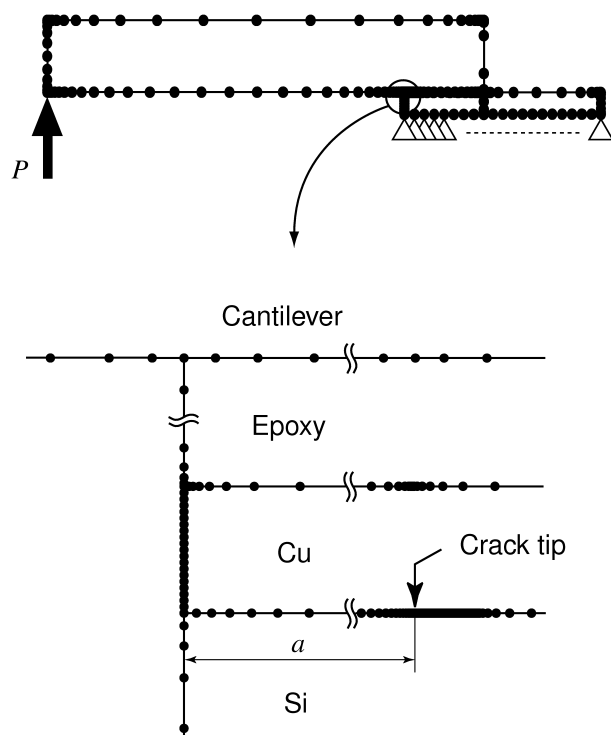


Fig. 5.8 Mesh division for BEM analysis.

Table 5.3 Elastic constants.

	E , GPa	ν
Cu	129	0.34
Si	130	0.28
Epoxy	2.5	0.30
Stainless steel	200	0.30

成を示している。

導入されたき裂長さを推定するため、境界要素法 (BEM) による 2 次元弾性解析により、 C とき裂長さ、 a 、の関係を求めた。図 5.8 に解析モデルおよびメッシュ分割 (試験片 1) を示す。表 5.3 に示す弾性定数 [8–10] を用い、平面ひずみ解析を行った。得られた $C - a$ 関係を図 5.9 に示す。本解析で用いた Cu の弾性定数はバルク材に対するものであり、厳密に定量的な議論はできないが、 C が図 5.7 の i - ii 間で増加したのと同じく 23% 増加したとき、 a はリリース界面長さ、 a_i 、に相当する長さ (約 0.5 mm) まで増加する。したがって、i - ii 間において、リリース材料と Si 基板の界面がはく離し、 a_i に相当する長さの予き裂が導入されたと考えられる。

すなわち、0 - i 間では試験片が弾性変形し、i - ii 間においてリリース界面ではく離が生じ、予き裂が導入される。ii 点以降が予き裂の存在するスパッタ Cu 薄膜/Si 基板界面への負荷になっている。

その後、さらに負荷を加えて全面はく離させた。目視および光学顕微鏡による破面観察の結果、はく離は Cu 薄膜 (リリース材料およびスパッタ Cu 薄膜) と Si 基板の界面で生じていた。試験片 1 のはく離面 (Cu 薄膜側) の予き裂先端部近傍の電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, 日立製作所製 S4500) 写真を図 5.10(a) に示す。なお、図 5.10(b) には、リリース材料をフォトレジストを用いたプロセスにより作製し、その端部の傾斜が急な場合の結果を示している。図 (a) の試験片 1 では、境界部に大きな損傷や割れは認められない。これは、先端の鋭い予き裂が導入されたことを示している。一方、図 (b) ではリリース材料 (真空蒸着 Cu 薄膜) とスパッタ Cu 薄膜の境界 (図 5.2 中の破線) に大きな割れ (枝分かれしたき裂) が生じており、理想的な予き裂を導入できなかった。

5.3.2 除荷によるき裂閉口

C が急増 (i 点 → ii 点) した後に負荷を一旦停止・除荷し、再負荷する試験 (試験片 6) を行った。図 5.11 に荷重、 P 、と荷重点変位、 u_y 、の関係を示す。2 回目の負荷 (点線) では、 P の増加に伴い、1 回目の負荷と同様に u_y が増加し、1 回目の負荷におけるき裂発

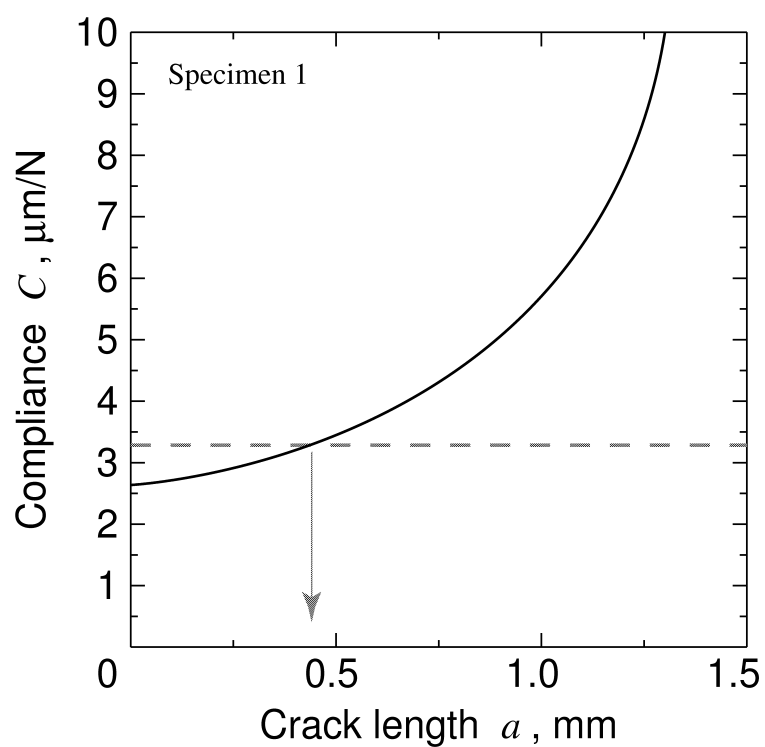
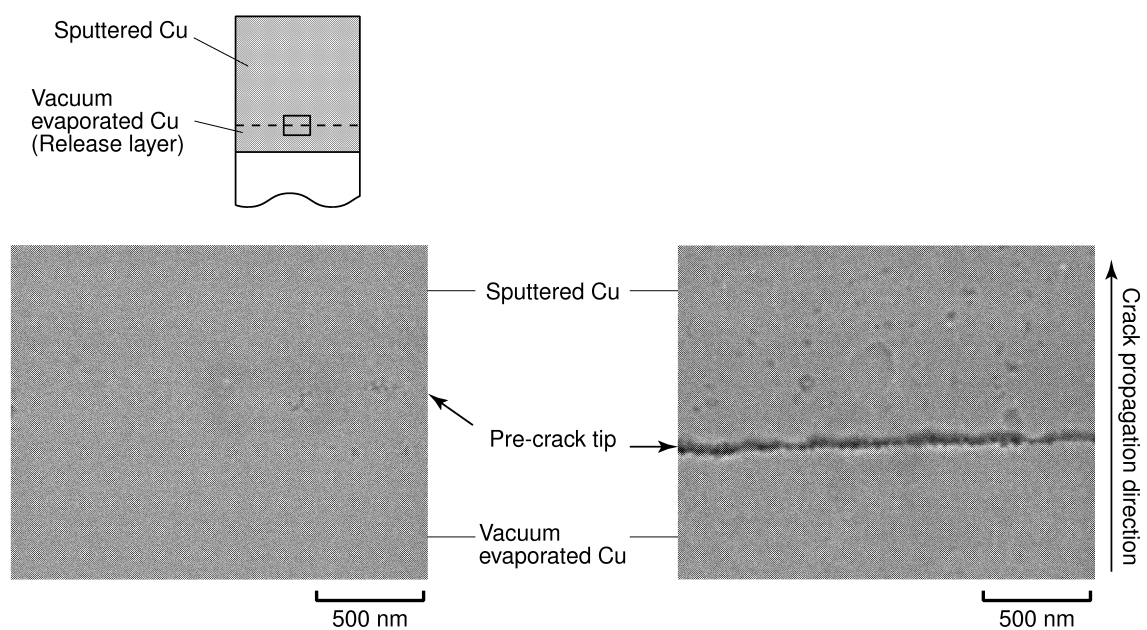


Fig. 5.9 Relationship between compliance and crack length calculated by BEM analysis (Specimen 1).



(a) Specimen 1

(b) Specimen with steep edged release layer

Fig. 5.10 FE-SEM micrographs of fracture surface.

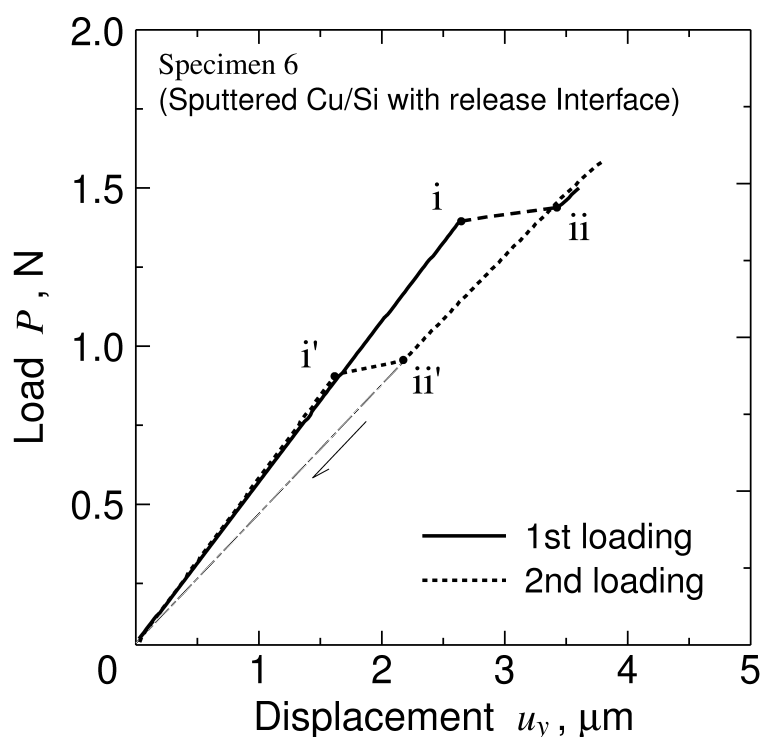


Fig. 5.11 Relationship between load and displacement under reloading (Specimen 6).

生時の約 68%の荷重 (i' 点) で u_y が急増する挙動が現れた. u_y の急増前のコンプライアンス, C , が 1 回目の負荷時の予き裂発生前のそれとほぼ等しいことから, 除荷によって予き裂が閉口したと考えられる. 2 回目の負荷時における u_y 急増後 (ii' 点以降) の $P-u_y$ 線図は, 1 回目の予き裂発生後のそれと ii 点以降でほぼ重なっており, C も等しい. また, ii 点以降および ii' 点以降の線形関係をそのまま低荷重側に延長すると, ほぼ原点に到達する.

5.3.3 界面強度の破壊力学的評価

試験片 1 の予き裂導入後 (ii 点以降) の荷重, P , と荷重点変位, u_y , の関係を図 5.12 に示す. ii 点の後, 図中 iii 点までは線形関係を保っている. iii 点から非線形な挙動を示し, iv 点で急速に全面はく離した. iii - iv 間の非線形挙動の原因は予き裂先端部近傍の塑性変形と考えられるが, 詳細は不明である.

き裂進展開始荷重, P_C (図 5.12 の iv 点における P), から見掛けの界面破壊じん性値 (見掛けの臨界エネルギー解放率), G_C , を評価した. なお, 図 5.12 の非線形部が全負荷曲線に対して大きくないことを考慮して, ここでは線形弾性を仮定し, コンプライアンス法によりエネルギー解放率, G , を求めた. なお, コンプライアンス, C , とき裂長さ, a , の

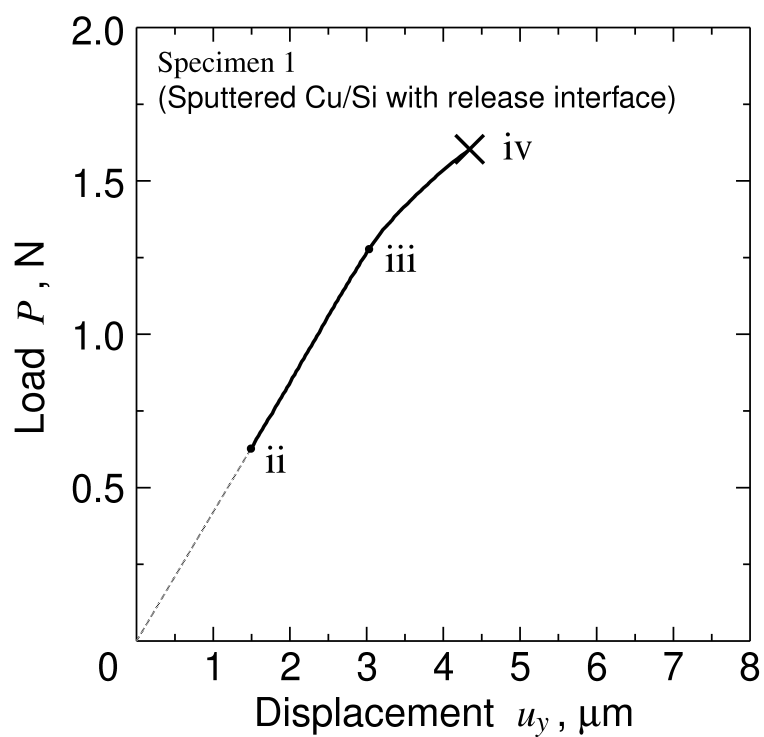


Fig. 5.12 Relationship between load and displacement after cracking (Specimen 1).

Table 5.4 Critical energy release rate.

	P_C , N	G_C , J/m ²
1	1.61	1.67
2	1.05	2.49
3	1.57	1.85
4	2.16	2.12
5	2.05	1.57
6	1.77	1.67

関係はBEMにより各試験片の寸法を用いて解析し、 P_C および予き裂長さ、 a_i 、における G を G_C とした。得られた G_C を表5.4に示す。6つの試験片の平均値は $G_C = 1.90 \text{ J/m}^2$ である。測定結果にややばらつきが見られるが、 a_i および接合部長さ、 L (図5.6および表5.2参照)、との相関はとくに見られない。ただし、厳密には塑性変形を考慮した解析を行って破壊力学パラメータを評価することが望まれる。

5.4 結言

本章では、製膜法による薄膜と基板の界面強度の違いを利用して、サブミクロン薄膜と基板の界面に鋭い予き裂を導入する方法を開発し、スパッタ Cu 薄膜と Si 基板の界面に適用した。得られた結果を要約して以下に示す。

- (1) スパッタ Cu 薄膜と Si 基板の界面強度は、真空蒸着 Cu 薄膜と Si 基板のその約 4 倍である。
- (2) スパッタ Cu 薄膜と Si 基板の界面の一部に、Si 基板との界面強度が低い真空蒸着 Cu 薄膜を挿入することで、強度の違う界面が同一面内に存在する試験片を作製できる。
- (3) (2) の試験片に負荷することにより、真空蒸着 Cu 薄膜と Si 基板界面のみがはく離し、先端が鋭い予き裂を導入できる。
- (4) はく離面の予き裂先端近傍に大きな損傷や割れは認められない。
- (5) 予き裂先端からのき裂進展試験を実施した。スパッタ Cu 薄膜 (膜厚 : 200 nm)/Si 基板界面の見掛けの界面破壊じん性は $G_C \div 1.90 \text{ J/m}^2$ である。

第5章の参考文献

- [1] 結城良治, 石川晴雄, 岸本喜久雄, 許金泉, 界面の力学, 培風館, pp.125, 1993.
- [2] L. P. Buchwalter, Relative adhesion measurement for thin film microelectronic structures. Part II, *Adhesion Measurement of Films and Coatings*, Vol. 2, pp. 19-47, 2001.
- [3] M. P. de Boer, M. D. Kriese, W. W. Gerberich, Investigation of a new fracture mechanics specimen for thin film adhesion measurement, *Journal of Materials Research*, Vol. 12, pp. 2673-2685, 1997.
- [4] A. Bagchi, G. E. Lucas, Z. Suo, A. G. Evans, A new procedure for measuring the decohesion energy for thin ductile films on substrates, *Journal of Materials Research*, Vol. 9, pp. 1734-1741, 1994.
- [5] A. Bagchi, A. G. Evans, Measurements of the debond energy for thin metallization lines on dielectrics, *Thin Solid Films*, Vol. 286, pp. 203-212, 1996.
- [6] H. Takahashi, S. Kamiya, M. Saka, H. Abe, Fracture toughness of the interface between CVD diamond film and silicon substrate in the relation with methane concentration in the source gas mixture, *Diamond and Related Materials*, Vol. 10, pp. 760-764, 2001.
- [7] R. H. Dauskardt, M. Lane, Q. Ma, N. Krishna, Adhesion and debonding of multi-layer thin film structures, *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 61, pp. 141-162, 1998.
- [8] 結城良治, 石川晴雄, 岸本喜久雄, 許金泉, 界面の力学, 培風館, p. 23, 1993.
- [9] F. Ericson, J. Schweitz, Mechanical properties of materials in microstructure, *Handbook of Micro/Nanotribology*, CRC Press LLC, 1999.
- [10] M. F. Ashby, D. R. H. Jones, 材料工学入門, 内田老鶴圃, pp. 36-37, 1999.

第6章 接合面積が小さい材料/基板の界面はく離強度特性

6.1 緒言

電子デバイスやマイクロマシンは多様な微小材料で構成されており，接合面積が小さい異材界面を多数有している [1]．薄膜の界面強度評価法として，スクラッチテスト [2–6]，ナノインデンテーション [7–11]，4点曲げ試験 [12, 13] などが用いられている．また，第2, 3および5章では，カンチレバーを用いたはく離試験法を提案し，薄膜の界面はく離強度を破壊力学に基づいて評価した．しかし，これらの方法は，膜厚以外の方向には大きな寸法を持つ材料に対して用いられる試験方法であり，全方向の寸法が微小な材料に対する界面強度評価法は確立されていない．その確立には，接合面積が小さい材料界面にコントロールされたはく離駆動力を与え，かつ，変形や破壊に関する力学的情報を正確に観測することが不可欠である．

本章では，微小荷重および微小変位の制御・測定が可能な原子間力顕微鏡 (AFM) を改造した試験装置を用いた界面強度評価試験法を考案した．シリコン (Si) 基板上にミクロンオーダーの寸法のタングステン (W) 微小材料を堆積した試験片を作製し，上記の方法によって界面強度を評価した．

6.2 接合面積が小さい材料/基板の界面はく離試験法

6.2.1 試験片の作製

図 6.1 に試験片形状を示す．図 (a) は，Si 基板 (厚さ : $550\ \mu\text{m}$ ，表面 : (100) 面) 上に一辺が約 $5\ \mu\text{m}$ の正形状の W 微小材料 (試験片 A，厚さ : $0.1\ \mu\text{m}$) を堆積したものである．また，はく離挙動に及ぼす接合面積の影響を調べるため，図 (b) に示す直径が約 $2.5\ \mu\text{m}$ の円状の W 微小材料 (試験片 B，厚さ : $0.1\ \mu\text{m}$) も用意した．W は大規模集積回路 (LSI) 配線のプラグとして用いられ，工業的に重要な電子デバイス材料である．また，W は剛性が高く，塑性変形を生じにくいいため，W/Si 界面は脆性的なはく離挙動を示す．すなわち，本研究では脆性破壊を示す微小材料界面の強度評価を対象としている．

図 6.2 に具体的な試験片作製手順を示す．

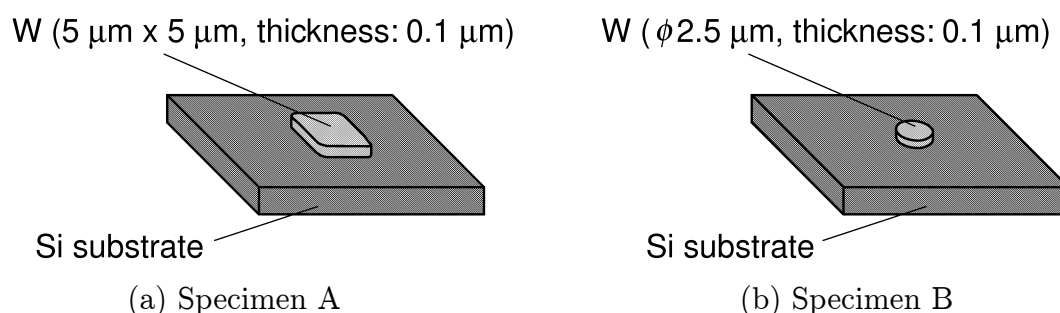


Fig. 6.1 Specimen size and geometry.

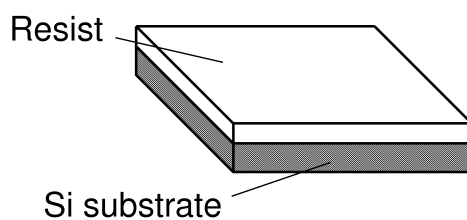
- (1) Si基板(表面:(100)面)を有機溶剤(アセトン, イソプロピルアルコール)を用いて超音波洗浄した後, 厚さ約 $1\ \mu\text{m}$ のフォトレジスト膜をスピコートにより製膜した.
- (2) マスクパターンを用いてW微小材料を作製する部分(試験片A: 約 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ の正形状, 試験片B: 約 $\phi 2.5\ \mu\text{m}$ の円状)のみを露光した.
- (3) この材料を現像液に浸漬し, 露光した部分のフォトレジスト膜を除去した.
- (4) スパッタリングにより厚さ $0.1\ \mu\text{m}$ のW膜を堆積した. スパッタリングは, チャンバ内の圧力を $2.3 \times 10^{-4}\ \text{Pa}$ まで低下させた後, $0.8\ \text{Pa}$ のアルゴン(Ar)雰囲気中で行った.
- (5) 残りのフォトレジスト膜を有機溶剤(ピロリドン)で溶かし, フォトレジスト膜上のWとともに除去した(リフトオフ).

作製した試験片AのAFM(島津製作所製SPM-9500J)像を図6.3に示す. 図(a)より, W微小材料の4隅は丸くなっていることがわかる. 図(b)はW微小材料側面近傍を拡大したものである. W微小材料の側面にはわずかな凹凸が見られるが, そのうねりは $0.1\ \mu\text{m}$ 程度である. また, W微小材料上面の端部近傍では, リフトオフ時のW膜切断の影響と思われる凹凸が存在している. 端部から約 $0.3\ \mu\text{m}$ 以降の内部領域ではほぼ平坦である. 図6.4に試験片BのAFM像を示す. 試験片Aと同様に, W微小材料の側面には $0.1\ \mu\text{m}$ 程度の凹凸が見られ, W微小材料上面の端部近傍では凹凸が存在している.

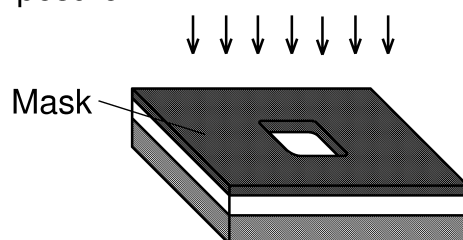
6.2.2 試験装置および負荷方法

試験には, AFM(島津製作所製SPM-9500J)に微小荷重($10\ \mu\text{N} \sim 10\ \text{mN}$)の制御が可能な負荷装置(Hysitron社製Triboscope)を組み込んだ試験機を使用した. 試験機の負荷システムおよび外観を図6.5に示す. AFMプローブを負荷チップとし, 試験体に押しつけながら水平に移動させることができる. 負荷チップの位置は, 3枚の静電プレートによってコントロールしている. チップに作用する水平・垂直方向荷重(F_t , F_n)およびチッ

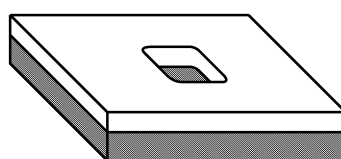
(1) Coating of photoresist film



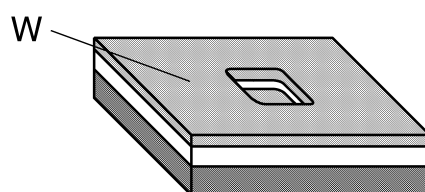
(2) Exposure



(3) Development



(4) Deposition of W by sputtering



(5) Lift off

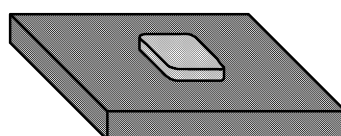
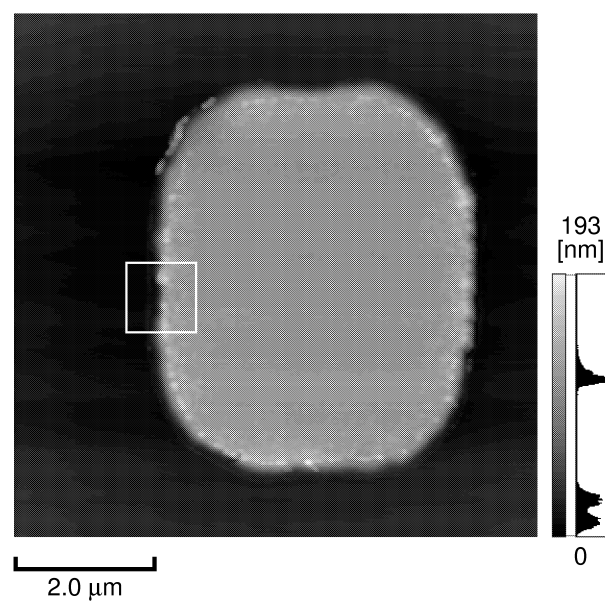
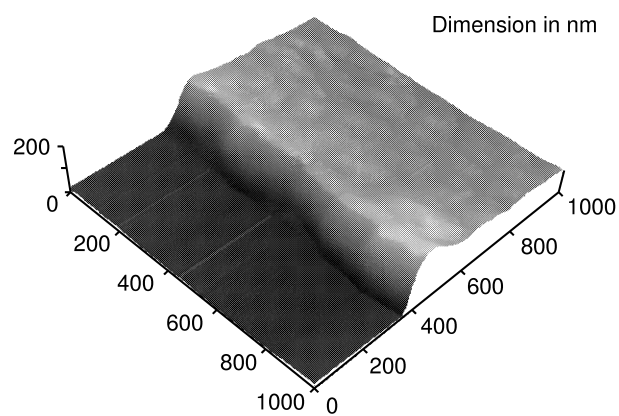


Fig. 6.2 Fabrication procedure of specimen.



(a) Entire view



(b) Magnified view of specimen edge

Fig. 6.3 AFM images of Specimen A.

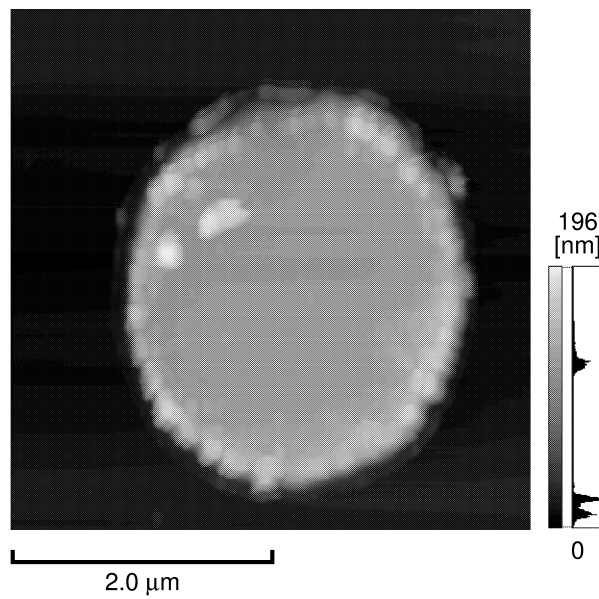
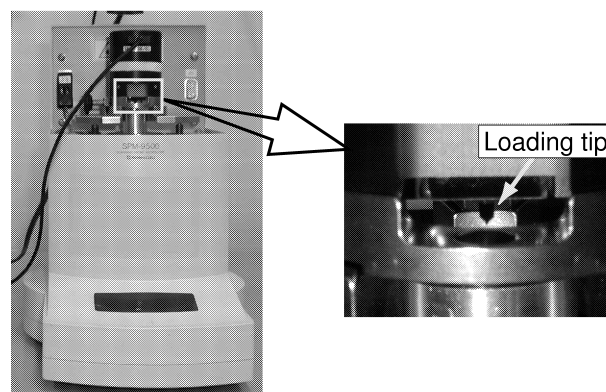
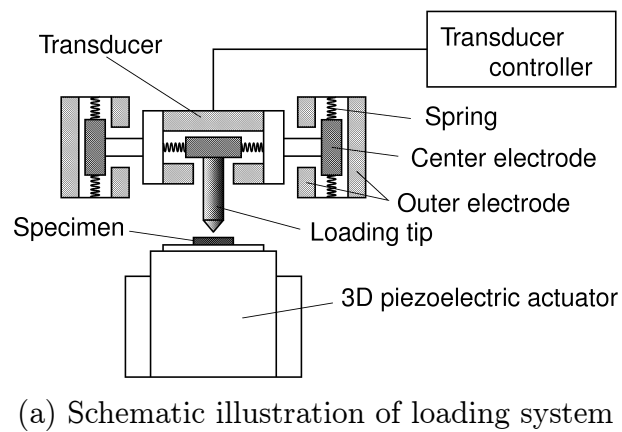


Fig. 6.4 AFM image of Specimen B.



(b) Photograph of testing apparatus

Fig. 6.5 Testing system.

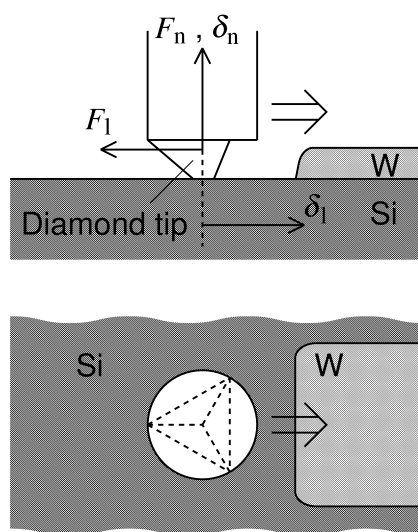


Fig. 6.6 Schematic illustration of loading.

プの変位 (δ_l , δ_n) を測定することができ、垂直荷重, F_n , と水平変位, δ_l , を独立に制御できる. 変位測定分解能は 4 nm である.

図 6.6 に示すように、チップを W 微小材料近傍の Si 基板上に下ろし、 F_n を一定に保ったまま、W 微小材料側面に対して垂直方向に一定速度で変位させ、W 微小材料に直接荷重を与えた. チップには先端の頂角が 90° の三角錐状ダイヤモンドを用いた. ただし、チップ先端の三角錐の平面部が W 微小材料側面に平行にあたるようにチップの角度を調節した (図 6.6). チップの初期位置は、 δ_l が約 $3 \mu\text{m}$ (試験片 A) および約 $2 \mu\text{m}$ (試験片 B) で W 微小材料に達するように設定した.

F_n ($1500 \sim 2200 \mu\text{N}$) とチップの移動速度, v ($20, 100 \text{ nm/s}$), を変えた複数の試験を行った. すべての試験において、試験後の様子を AFM で観察した. なお、試験は室温および大気中で行った.

6.3 試験結果および考察

6.3.1 試験片 A のはく離挙動

垂直荷重, $F_n = 1700 \mu\text{N}$, チップの移動速度, $v = 100 \text{ nm/s}$, で行った試験片 A の W 微小材料はく離部の AFM 像を図 6.7 に示す. 図中の白点線は、W 微小材料が試験前に存在していた場所を示している. はく離面には W の残存物がほとんど見られず、はく離は W と Si の界面で生じている. なお、 $F_n < 1700 \mu\text{N}$ の試験では、チップが W 微小材料に乗り上げてはく離させることができなかった.

水平荷重, F_l , と水平変位, δ_l , の関係および垂直変位, δ_n , と試験時間, t , の関係

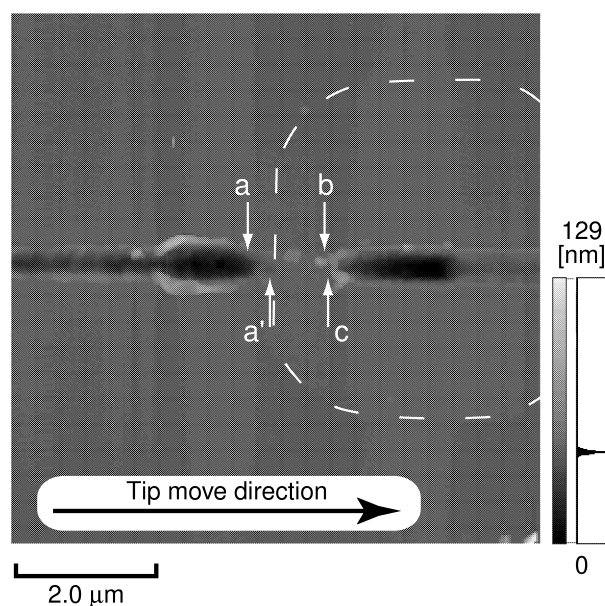


Fig. 6.7 AFM image of fracture surface (Specimen A, $F_n = 1700 \mu\text{N}$, $v = 100 \text{ nm/s}$).

を図 6.8(a) と (b) に示す. F_l は, 試験開始後約 $250 \mu\text{N}$ まで増加した後に, ほぼ一定となる. また, $\delta_l \div 3 \mu\text{m}$ (図中 a 点) から増加し, 約 $1300 \mu\text{N}$ (図中 b 点) に達すると急速に低下する. その後, 再び F_l が増加する. この $F_l - \delta_l$ 曲線より, 試験過程を以下の 4 つの領域に分ける.

領域Ⅰ: F_l が一定の領域 (a 点までの領域)

領域Ⅱ: F_l が増加する領域 (a 点から b 点までの領域)

領域Ⅲ: F_l が急速に低下する領域 (b 点から図中 c 点までの領域)

領域Ⅳ: F_l が再び増加する領域 (c 点以降の領域)

図 6.7 ののはく離面 AFM 像に, 図 6.8 の a, b, c 点に対応する位置を矢印で示した. 領域Ⅰでは Si 基板上にスクラッチ痕を残しており (図 6.7), チップは Si 基板を掘りながら移動している. このことは, 図 6.8(b) において δ_n が試験開始後減少していることから確認できる. a 点において, チップが W 微小材料端部に達したと考えられる (図 6.9 の模式図参照). つまり領域Ⅱにおいてチップが W 微小材料に負荷を与えている. $F_l - \delta_l$ 関係 (図 6.8(a)) を詳しくみると, δ_l の増加に伴い, a 点付近では傾きを増加させながら推移し, その後, F_l がほぼ線形に増加する. b 点に近づくと, わずかに非線形挙動を示し, b 点で急速に低下する. $\delta_n - t$ 関係 (図 6.8(b)) では, a 点で W 微小材料に達した後, δ_n が増加し, b 点で急速に低下している. したがって, b 点で不安定的なはく離が発生したと考えられる. 図 6.7 の試験後の AFM 像では, 領域Ⅱに相当する約 $1 \mu\text{m}$ の領域では Si

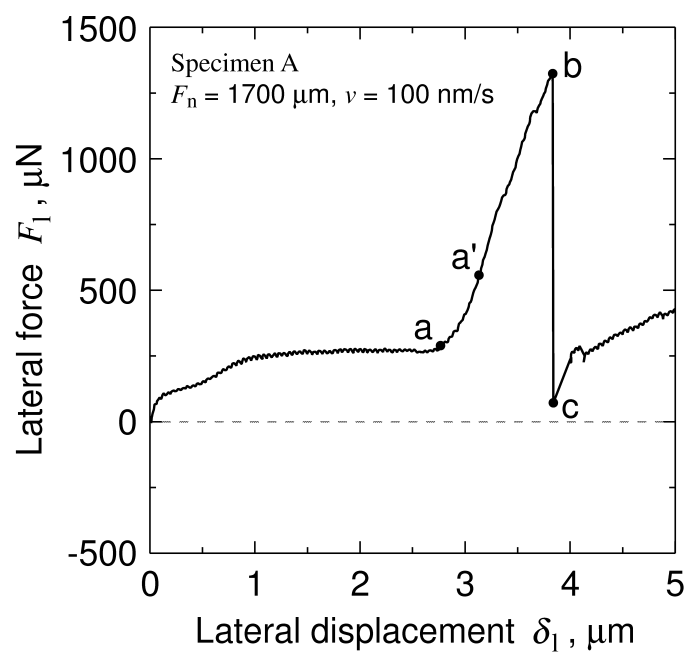
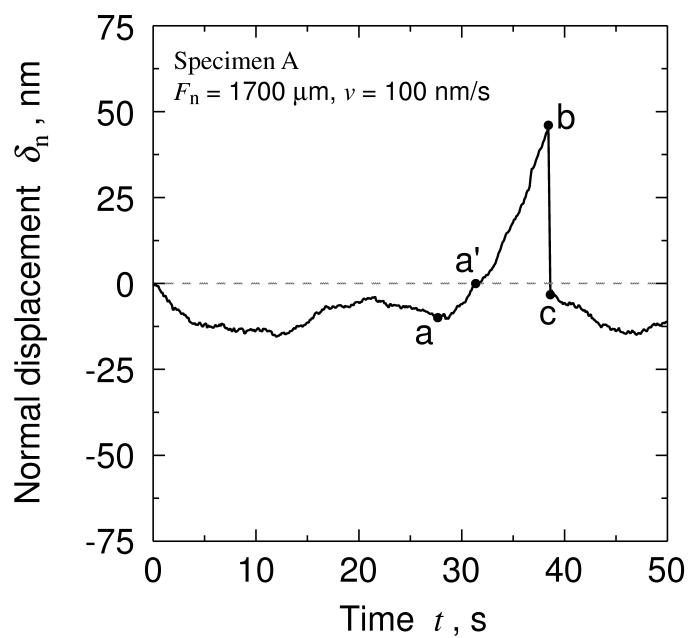
(a) $F_l - \delta_l$ curve(b) $\delta_n - t$ curve

Fig. 6.8 Relationships between lateral force vs lateral displacement curve and normal displacement vs time curve (Specimen A, $F_n = 1700 \mu\text{N}$, $v = 100 \text{ nm/s}$).

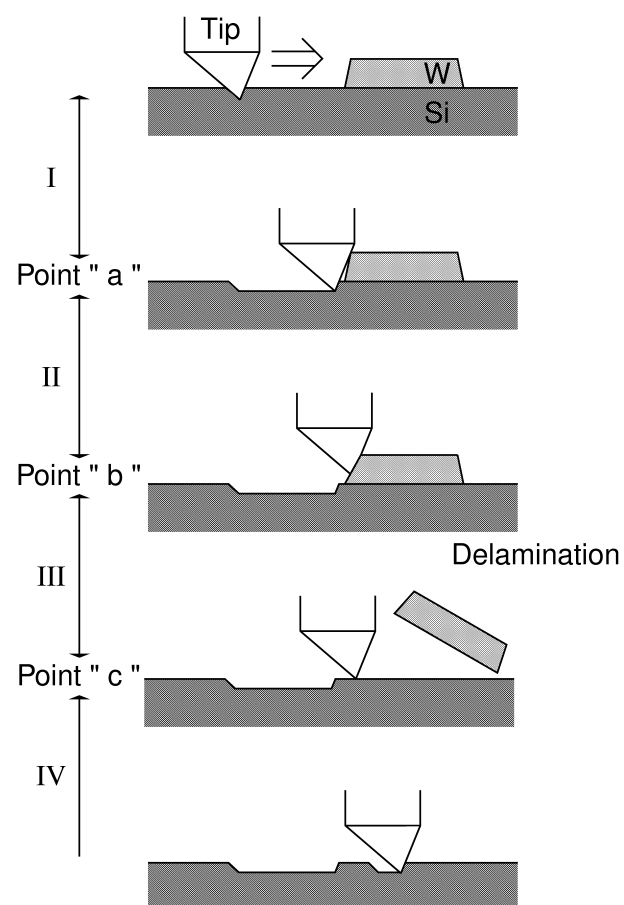


Fig. 6.9 Schematic illustrations of delamination process.

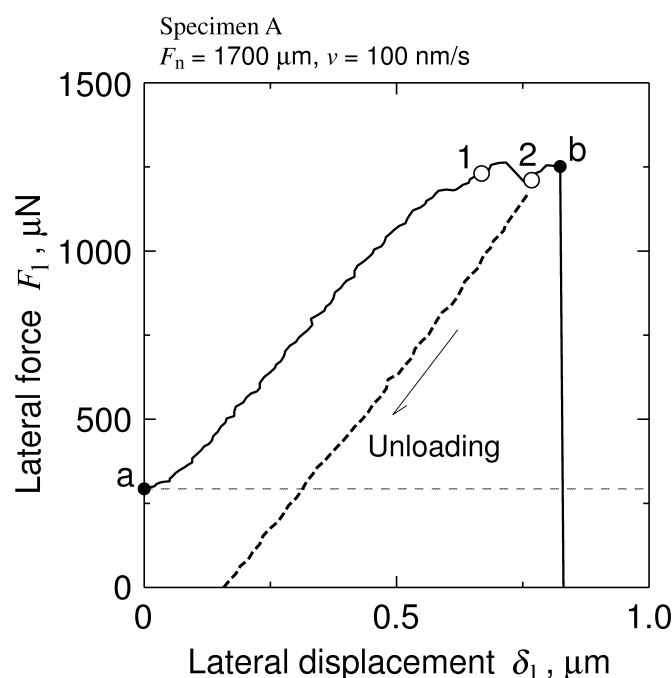


Fig. 6.10 Relationship between lateral force and lateral displacement for test S ($F_n = 1700 \mu\text{N}$, $v = 100 \text{ nm/s}$).

基板にスクラッチ痕が見られず、この領域でチップはW微小材料のみに荷重を与えていたと考えられる。ただし、a'点までの領域では、 δ_n が依然として負であり、チップはSi基板とW微小材料の両方に接していたと考えられる。領域Ⅲは、W微小材料がはく離したことによるものである。領域Ⅳは、チップが再びSi基板を掘りながら移動している領域である。

6.3.2 領域Ⅱにおける中断試験結果

領域ⅡにおけるチップとW微小材料の関係を明らかにするため、負荷途中において試験を中断した(試験S1とS2:試験片A, 垂直荷重: $F_n = 1700 \mu\text{N}$, チップの移動速度: $v = 100 \text{ nm/s}$)。中断は図6.10の点1と2の位置で行った。なお、中断以前の水平荷重, F_l , と水平変位, δ_l , の関係はすべての試験で同様の傾向を示したので、図には全面はく離した試験の $F_l - \delta_l$ 関係上に試験S1とS2の中断位置を示している。点1(試験S1)は $F_l - \delta_l$ 関係が線形から逸れはじめてすぐの点である。試験S1のチップ接触部近傍の試験後のAFM像を図6.11に示す。W微小材料にチップの痕が見られ、W微小材料側面がわずかに変形している。一方、Si表面のチップ痕はW微小材料極近傍で途切れており、領域Ⅱでは、早い段階からチップはSi基板から離れてW微小材料のみを押している。次に、W微小材料とチップの接触部の電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM, 日立製作所

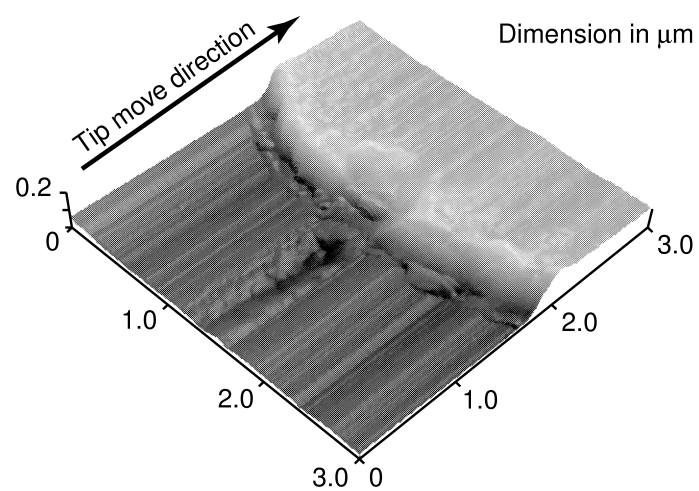


Fig. 6.11 AFM image of specimen after test S1 (Specimen A).

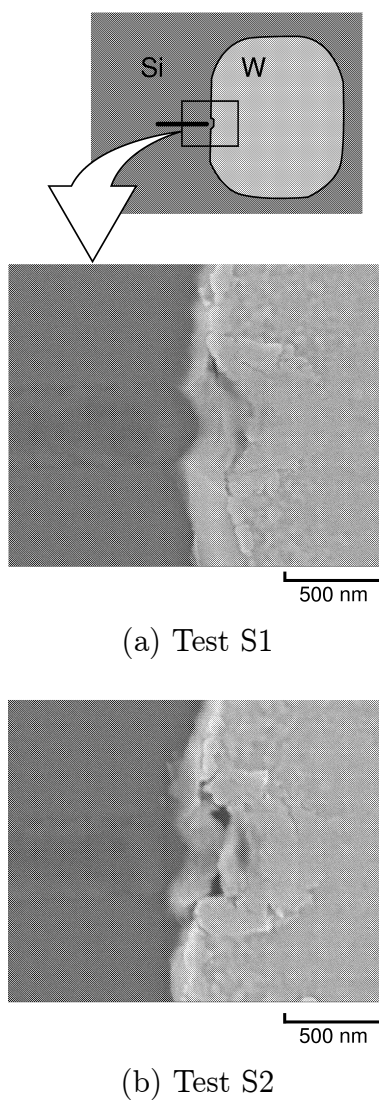


Fig. 6.12 FE-SEM micrographs of specimen edge after test S1 and S2 (Specimen A).

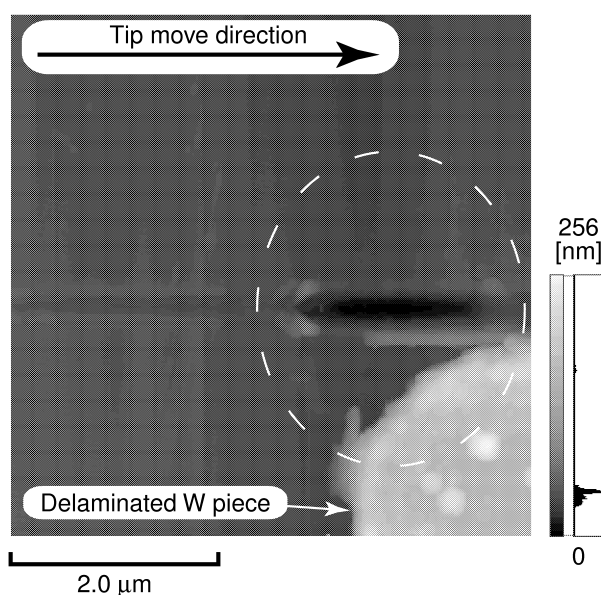


Fig. 6.13 AFM image of fracture surface (Specimen B, $F_n = 1500 \mu\text{N}$, $v = 100 \text{ nm/s}$).

製 S4500) 写真を図 6.12 に示す. S1 では W 微小材料側面にわずかなへこみが見られる. 試験 S2 ははく離直前であるが, S1 よりへこみは大きいものの, 凹部は $0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$ 程度である. $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ の W 微小材料全体の面積の 1/100 程度である.

これらの結果より, $F_I - \delta_I$ 関係が非線形性を示している領域では, チップが W 微小材料を変形させているが, 不安定的なはく離発生直前の段階でもその塑性変形領域は試験片全体に比べて小さいことがわかる.

6.3.3 試験片 B のはく離挙動

接合面積が試験片 A の約 1/4 である試験片 B に対して, 垂直荷重, $F_n = 1500 \mu\text{N}$, チップの移動速度, $v = 100 \text{ nm/s}$, で行った試験の W 微小材料はく離部の AFM 像を図 6.13 に示す. 試験片 A よりも小さな F_n ($1500 \mu\text{N}$) で, W 微小材料を Si 基板からはく離させることができた. なお, $F_n < 1500 \mu\text{N}$ の試験では, チップが W 微小材料に乗り上げてはく離しなかった. はく離した W 微小材料は, 元の位置 (図中の白点線) の近くに存在している. 図 6.14 に, はく離した W 微小材料のチップ接触部近傍の AFM 像を示す. 端部にはわずかに損傷が見られるが, その領域は $0.2 \mu\text{m} \times 0.2 \mu\text{m}$ 程度である. これは, 試験片 A の場合 (図 6.11 と 6.12) より小さく, 直径が約 $2.5 \mu\text{m}$ である試験片 B の W 微小材料全体の面積の 1/100 程度である.

水平荷重, F_I , と水平変位, δ_I , の関係を図 6.15 に示す. 大局的な挙動は試験片 A と同様であるが, はく離発生時 (b 点) の F_I は約 $750 \mu\text{N}$ であり, 試験片 A のそれ (約 $1300 \mu\text{N}$)

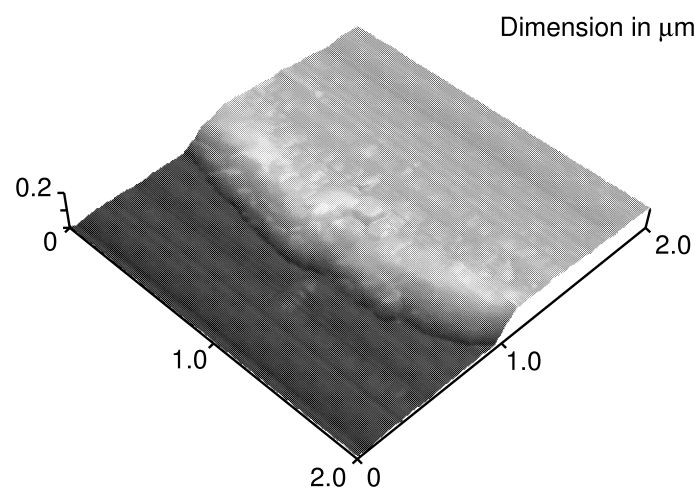


Fig. 6.14 AFM image of delaminated W piece (Specimen B).

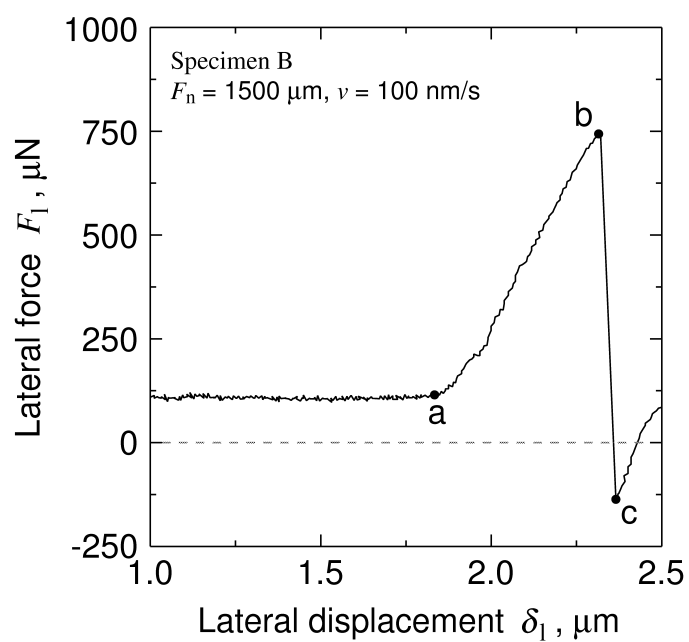


Fig. 6.15 Relationship between lateral force and lateral displacement (Specimen B, $F_n = 1500 \mu\text{N}$, $v = 100 \text{ nm/s}$).

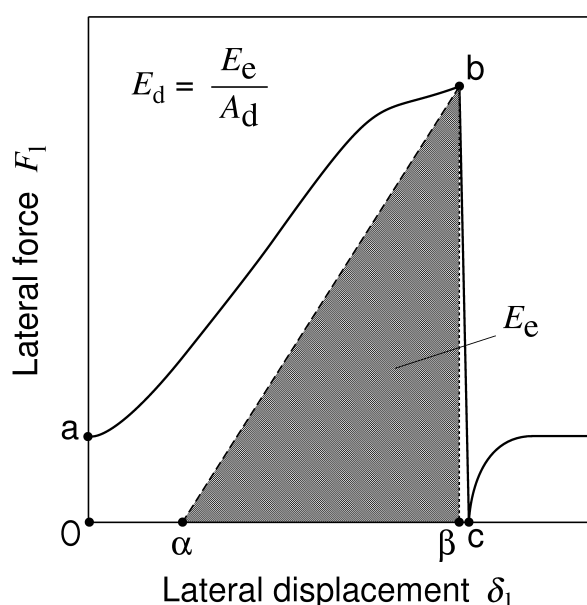


Fig. 6.16 Schematic illustration for definition of delamination energy.

の約 58%である。また、はく離発生 (図中 b 点) 直前の段階においても、大きな非線形性は見られない。

6.3.4 はく離エネルギー

図 6.10 中に、はく離発生直前に除荷した試験の除荷曲線を破線で示す。図より、はく離発生直前には試験片に大きな弾性ひずみエネルギーが蓄えられていたことがわかる。そこで、はく離発生時に試験片に蓄えられていた弾性ひずみエネルギーが W 微小材料の Si 基板からのはく離に用いられたと仮定して、見掛けのはく離エネルギーを評価した。

図 6.16 に模式的に示した水平荷重, F_l , と水平変位, δ_l , の関係において、はく離が発生する b 点の直前で除荷すると、図 6.10 の除荷曲線と同様の傾き (約 2100 N/m) で荷重が減少し、 α 点に至ると考えられる。したがって、はく離に要したエネルギーは、はく離発生時に試験片に蓄えられた弾性ひずみエネルギーである領域 $\alpha b \beta$ の面積, E_e , と概算することができる。 E_e をはく離面積, A_d , で除したものを見掛けのはく離エネルギー, E_d , と定義した。

表 6.1 と 6.2 に、試験片 A と B の試験から得られた E_d を示す。また、表には試験条件とはく離発生時の水平荷重, F_{lc} , も示している。 F_{lc} は、接合面積 (試験片 A と B) によって大きく異なり、試験片 B は A の約 58% である。したがって、 F_{lc} は界面強度を表す指標にはなっていない。一方、 E_d は、試験片 A の試験では 16 ~ 21 J/m² となった。チップの移動速度, v , には依存しないが、垂直荷重, F_n , の増加によりわずかに大きくなる傾向が見られる。試験片 B の試験では、 E_d は 15 ~ 29 J/m² であった。結果にやや

Table 6.1 Test condition and delamination energy (Specimen A).

	$F_n, \mu\text{N}$	$v, \text{nm/s}$	$F_{\text{IC}}, \mu\text{N}$	$E_d, \text{J/m}^2$
1	1700	100	1252	16.0
2	1700	100	1240	16.3
3	1700	100	1286	18.5
4	1700	20	1293	18.1
5	2200	100	1512	20.8
6	2200	100	1469	20.5

Table 6.2 Test condition and delamination energy (Specimen B).

	$F_n, \mu\text{N}$	$v, \text{nm/s}$	$F_{\text{IC}}, \mu\text{N}$	$E_d, \text{J/m}^2$
1	1500	100	818	26.9
2	1500	100	739	15.6
3	1500	100	852	27.0
4	1500	100	736	20.0
5	1500	100	805	24.0
6	1500	100	762	22.6
7	1500	20	668	18.2
8	1500	20	741	22.3
9	1500	20	830	28.8
10	1500	20	677	15.1
11	2000	20	874	20.7

ばらつきが見られるが、 F_n や v による影響はとくに見られない。 E_d の平均値は、試験片 A が 18.4 J/m^2 、試験片 B が 22.0 J/m^2 であり、接合面積が小さく (約 $1/4$) になると、わずかに大きくなる傾向がある。しかし、その差は約 20% であり、ばらつきの範囲内である。したがって、 E_d により界面強度を定量的に評価することが可能である。

表 6.1 および 6.2 の値は、de Boer ら [14, 15] が、二酸化シリコン (SiO_2) 基板上のライン状の W 薄膜に対してインデンテーションにより評価した臨界エネルギー解放率値 $16 \sim 20 \text{ J/m}^2$ (W 膜厚 : $1.5 \mu\text{m}$) や予き裂を有するライン状の W 薄膜に対してスクラッチにより評価した値 $3.5 \sim 16 \text{ J/m}^2$ (W 膜厚 : $1.5 \mu\text{m}$)、 $0.4 \sim 0.8 \text{ J/m}^2$ (W 膜厚 : $0.5 \mu\text{m}$) と比べると同程度か大きい値である。この違いの原因として、(1) de Boer らの結果は酸化物 (SiO_2) との界面であること、(2) 製膜条件が違うこと、(3) de Boer らは界面き裂の進展を対象としていること、などが考えられる。

なお、本研究では寸法がミクロンオーダーの微小材料を対象にしたが、本試験法は原理的にはさらに小さいサブミクロン～ナノメートルオーダーの微小材料に対しても適用することが可能である。

6.4 結言

本章では、全方向の寸法が微小な材料に対する界面強度評価試験法を考案し、Si 基板との接合面積がミクロンオーダーである W 微小材料に適用した。得られた結果は以下の通りである。

- (1) AFM に微小荷重および微小変位の制御・測定が可能な負荷装置を組み込んだ試験機による微小材料界面強度評価試験法を提案した。
- (2) Si 基板上に、一辺が約 $5\ \mu\text{m}$ の正形状 (試験片 A, 厚さ : $0.1\ \mu\text{m}$) および直径が約 $2.5\ \mu\text{m}$ の円状 (試験片 B, 厚さ : $0.1\ \mu\text{m}$) の W 微小材料を作製し、界面強度評価試験を行うことができた。
- (3) チップを W 微小材料近傍の Si 基板上に下ろし、垂直荷重を一定に保ったまま水平方向に一定速度で変位させ、W 微小材料に直接荷重を与えた。W 微小材料は Si 基板から不安定的に全面はく離する。チップ接触部近傍で W 微小材料がわずかに塑性変形する。しかし、その領域は、W 微小材料全体の $1/100$ 程度である。
- (4) 見掛けのはく離エネルギー, E_d , は、試験片 A では $16 \sim 21\ \text{J/m}^2$, 試験片 B では $15 \sim 29\ \text{J/m}^2$ であり、差が小さい。 E_d は界面強度を定量的に評価できる良好なクライテリアである。

第6章の参考文献

- [1] 岩井洋, 大見俊一郎, 微細シリコンデバイスに要求される各種高性能薄膜, 応用物理, Vol. 69, pp. 4-14, 2000.
- [2] 吉田貞史, 薄膜, 培風館, pp. 104-106, 1990.
- [3] L. Eckertova, 薄膜物性入門, 内田老鶴圃, pp. 231-233, 1998.
- [4] G. H. Lee, M. Cailler, S. C. Kwon, Adhesion studies of magnetron-sputtered copper films on nickel substrates: Effects of substrate surface pretreatments, *Thin Solid Films*, Vol. 185, pp. 21-33, 1990.
- [5] S. Baba, A. Kikuchi, A. Kinbara, A microtribometer for measurement of friction and adhesion of coatings, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Vol. 4, pp. 3015-3017, 1990.
- [6] S. Venkataraman, D. L. Kohlstedt, W. W. Gerberich, Continuous microscratch measurements of the practical and true works of adhesion for metal/ceramic systems, *Journal of Materials Research*, Vol. 11, pp. 3133-3145, 1996.
- [7] D. B. Marshall, A. G. Evans, Measurement of adherence of residually stressed thin films by indentation. I. Mechanics of interface delamination, *Journal of Applied Physics*, Vol. 56, pp. 2632-2638, 1984.
- [8] C. Rossington, A. G. Evans, D. B. Marshall, B. T. Khuri-Yakub, Measurement of adherence of residually stressed thin films by indentation. II. Experiments with ZnO/Si, *Journal of Applied Physics*, Vol. 56, pp. 2639-2644, 1984.
- [9] M. D. Kriese, W. W. Gerberich, N. R. Moody, Quantitative adhesion measures of multilayer films: Part I. Indentation mechanics, *Journal of Materials Research*, Vol. 14, pp. 3007-3018, 1999.
- [10] M. D. Kriese, W. W. Gerberich, N. R. Moody, Quantitative adhesion measures of multilayer films: Part II. Indentation of W/Cu, W/W, Cr/W, *Journal of Materials Research*, Vol. 14, pp. 3019-3026, 1999.
- [11] W. W. Gerberich, D. E. Kramer, N. I. Tymiak, A. A. Volinsky, D. F. Bahr, M. D. Kriese, Nanoindentation-induced defect-interface interactions: Phenomena, methods and limitations, *Acta Materialia*, Vol. 47, pp. 4115-4123, 1999.

- [12] R. H. Dauskardt, M. Lane, Q. Ma, N. Krishna, Adhesion and debonding of multi-layer thin film structures, *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 61, pp. 141-162, 1998.
- [13] M. Lane, R. H. Dauskardt, Adhesion and reliability of copper interconnects with Ta and TaN barrier layers, *Journal of Materials Research*, Vol. 15, pp. 203-211, 2000.
- [14] M. P. de Boer, W. W. Gerberich, Microwedge indentation of the thin film fine line-II. Experiment, *Acta Materialia*, Vol. 44, pp. 3177-3187, 1996.
- [15] M. P. de Boer, M. D. Kriese, W. W. Gerberich, Investigation of a new fracture mechanics specimen for thin film adhesion measurement, *Journal of Materials Research*, Vol. 12, pp. 2673-2685, 1997.

第7章 結論

薄膜・微小材料の界面はく離強度を評価するには、界面き裂の発生と進展を支配する力学法則を明らかにする必要がある。本研究では、寸法がサブミクロン～ナノメートルオーダの薄膜・微小材料の界面はく離強度特性を力学的に明らかにするため、強度試験法の開発とともに、それに基づく微小材料の力学的解析および評価を行った。

第2章では、厚さがサブミクロンオーダの薄膜(サブミクロン薄膜)と基板の界面端からのはく離き裂発生強度を力学的に評価する手法を確立した。銅(Cu)/窒化チタン(TiN)薄膜の界面端からのはく離き裂発生に関して、負荷形態を変えることにより界面端から遠方の応力分布を変えた試験を実施した結果、はく離き裂発生は、フリーエッジ効果によって界面端近傍に生じる応力集中場(特異応力場)に支配されており、破壊力学的な概念に基づいて界面はく離強度を評価できることを明らかにした。また、本評価法を用いて、Cu薄膜と基板のはく離き裂発生強度に及ぼす製膜法および被着体の影響について明らかにした。

第3章では、サブミクロン薄膜と基板の界面端からのはく離き裂発生に及ぼす内部応力の影響を明らかにするため、Cuの膜厚が異なる(50 nmと500 nm) Cu/TiN薄膜に対して界面端はく離き裂発生試験と薄膜の内部応力測定を行った。外部荷重によって界面端に生じるはく離き裂発生時の応力場の強さは、Cuの膜厚が薄くなると大きくなる。一方、内部応力により界面端に生じる応力場の強さは、膜厚が厚くなると大きくなる。膜厚の異なる両試験の内部応力と外部荷重の双方を考慮したはく離き裂発生時の垂直応力分布は、界面端近傍で非常によく一致する。このことから、内部応力の影響を考慮することによって真の界面端はく離き裂発生クライテリオンを評価できることが明らかになった。

第4章では、厚さがナノメートルオーダの薄膜と基板の界面端からの脆性的はく離き裂発生クライテリオンについて検討するため、モデルポテンシャルを用いて原子シミュレーションを行った。低負荷条件下では、原子シミュレーションにおける界面上垂直応力の分布は、連続体を仮定した線形弾性解とおおむね一致する。しかし、界面端近傍では、応力が界面理想強度に達すると、負荷を増しても応力は上昇しなくなり、これ以降は、原子系の界面端近傍の応力分布は連続体を仮定した線形弾性解析と一致しない。界面端近傍における応力集中度合を変化させたシミュレーションより、本材では、界面端

近傍の原子6個分(約1 nm)の領域の応力がはく離き裂発生を支配しており、その領域の原子系応力が界面理想強度に達したときに、はく離き裂が発生することが明らかになった。厚さがナノメートルオーダーの薄膜のはく離に対しては、プロセスゾーン寸法が特異場領域のそれと同程度になるため、線形破壊力学は適用できない。しかし、この場合においても、エネルギーバランスから不安定変形開始条件を評価する方法により、はく離き裂発生クライテリオンを評価できることを示した。

第5章では、製膜法による薄膜と基板の界面強度の違いを利用して、サブミクロン薄膜と基板の界面に鋭い予き裂を導入する方法を開発し、スパッタ Cu 薄膜とシリコン (Si) 基板の界面に適用した。スパッタ Cu 薄膜と Si 基板の界面の一部に、Si 基板との界面強度が低い真空蒸着 Cu 薄膜を挿入することで、強度の違う界面が同一面内に存在する試験片を作製できる。この試験片に負荷することにより、真空蒸着 Cu 薄膜と Si 基板界面のみがはく離し、先端が鋭い予き裂を導入できることを示した。この試験片を用いて界面き裂進展試験を実施し、薄膜と基板の界面き裂に対するじん性を評価することに成功した。

第6章では、全方向の寸法が微小な材料に対する界面強度評価試験法を提案した。本試験法では、原子間力顕微鏡 (AFM) に微小荷重および微小変位の制御・測定が可能な負荷装置を組み込んだ試験機を用いて、ダイヤモンドチップにより微小材料に直接荷重を与えてはく離させる。Si 基板上に寸法がミクロンオーダーの正形状および円状のタンゲステン微小材料を作製し、本手法により界面強度を評価できることを示した。なお、本研究ではミクロンオーダーの微小材料を対象にしたが、本評価試験法は原理的にはさらに小さいサブミクロン～ナノメートルオーダーの微小材料に対しても適用することが可能である。

微小材料の界面はく離強度特性については、以下のような未解決問題がある。

寸法が小さくなると、強度特性が材料の微視構造に大きく依存する。結晶構造や界面の原子構造が界面はく離強度に及ぼす影響についてはほとんど解明されておらず、今後の大きな課題といえる。第6章で、全方向の寸法が微小な材料に対する界面強度評価試験法を開発した。今後、本手法を応用することにより、微小材料の界面強度特性をより詳細に明らかにできるものと期待する。また、第4章で示したように、寸法がナノメートルオーダーの材料に対しては、連続体近似に基づくマクロ解析が意味をなさない。評価対象の寸法や構造に応じて、強度解析に分子動力学法などの原子シミュレーションをより積極的に導入する必要があると考えている。

本研究では、扱う現象を実験室環境下における静的荷重に対する強度特性に限定した。しかし、電子デバイスやマイクロ・ナノマシンは、高温や腐食環境下などの過酷な環境

で用いられる機会が多い。界面強度の総合的な理解には、疲労強度、高温強度、腐食環境下での強度などを体系的に明らかにしていく必要がある。そのためには、強度を界面き裂に対する抵抗としてとらえることが有効であり、第5章で開発した薄膜と基板の界面き裂進展試験法が大きな指標になると自負している。

また、本研究では、脆性的な界面はく離が生じるケースを対象としたが、材料の非線形変形が顕著である高分子薄膜や生体膜などの界面はく離強度特性は、実験・解析の困難さもあり、ほとんど明らかになっていない。本研究の成果を基に、さらに研究を進めることが必要かつ有効であると考えている。

発表論文および講演

投稿論文

- (1) "Effect of surface treatment for steel adherends on static and fatigue crack growth of epoxy adhesives"
Kimiyoishi NAITO, Hiroyuki HIRAKATA and Toru FUJII
(*Composite Interfaces*, Vol. 5, pp. 345-361, 1998)
- (2) 「エポキシ系接着剤のモード I 疲労き裂進展中における破壊形態の変化 (DCB 試験片界面端の応力特異性の影響)」
平方寛之, 藤井透
(日本機械学会論文集 A, Vol. 67, pp. 72-79, 2001)
- (3) 「エポキシ系接着剤の疲労き裂進展中における破壊形態の変化と二次き裂進展」
平方寛之, 藤井透
(日本機械学会論文集 A, Vol. 67, pp. 1647-1653, 2001)
- (4) 「ナノ領域が支配する Cu 薄膜の界面端はく離強度特性」
北村隆行, 平方寛之, 井辻隆志
(日本機械学会論文集 A, Vol. 68, pp. 119-125, 2002)
- (5) 「原子構造体の強度シミュレーション」
北村隆行, 梅野宜崇, 平方寛之
(境界要素法論文集, Vol. 19, pp. 1-5, 2002)
- (6) 「ナノ薄膜界面端からの脆性的はく離発生への破壊力学の適用可能性」
北村隆行, 平方寛之, 佐竹祐典
(日本機械学会論文集 A, Vol. 69, pp. 187-194, 2003)

- (7) "Effect of residual stress on delamination from interface edge between nano-films"
Takayuki KITAMURA, Hiroyuki HIRAKATA and Takashi ITSUJI
(*Engineering Fracture Mechanics* に掲載予定)
- (8) 「サブミクロン薄膜/基板への界面予き裂導入法の開発」
北村隆行, 平方寛之, 草野隆人
(日本機械学会論文集 A に掲載予定, 論文 No. 02-0947)
- (9) 「AFM を用いたシリコン基板とタングステン微小材料の界面強度評価」
北村隆行, 平方寛之, 山本吉毅
(日本機械学会論文集 A に投稿中, 論文 No. 02-0526)

講演発表

- (1) 「高じん性化エポキシ系接着剤のモード I 荷重下における疲労き裂進展特性に関する研究」
平方寛之, 内藤公喜, 藤井透
(日本機械学会関西学生会卒業研究発表講演会, 大阪産業大学, 1997.3, 講演前刷集, p. 34)
- (2) "Failure transition in fatigue crack propagation of epoxy adhesives and their secondary crack growth below threshold"
Hiroyuki HIRAKATA, Kimiyoshi NAITO and Toru FUJII
(The Institute of Materials SAE V (Fifth International Conference), Jurys Bristol Hotel (U.K.), 1998.4, Preprint, pp. 92-97)
- (3) 「エポキシ系接着剤の疲労き裂進展中における破壊形態の変化と二次き裂進展」
平方寛之, 内藤公喜, 藤井透
(日本複合材料学会 1998 年度研究発表講演会, 東京大学, 1998.5, 予稿集, pp. 39-40)
- (4) 「高じん性化エポキシ系接着剤の疲労き裂進展特性に及ぼす被着体表面処理の影響」
平方寛之, 内藤公喜, 藤井透
(日本接着学会第 36 回年次大会, 関西大学, 1998.6, 講演要旨集, pp. 207-208)

-
- (5) 「サブミクロン Cu 薄膜のはく離強度特性に及ぼす膜厚の影響」
平方寛之, 北村隆行
(日本材料学会創立 50 周年記念学術講演会, 大阪大学, 2001.5, 講演論文集, pp. 137-138)
- (6) 「ナノ薄膜の界面端からのはく離に関する原子シミュレーション」
平方寛之, 佐竹祐典, 北村隆行
(日本計算工学会第 6 回講演会, 法政大学, 2001.5, 講演会論文集, pp. 587-590)
- (7) 「サブミクロン Cu 薄膜の界面端はく離強度特性」
平方寛之, 井辻隆志, 北村隆行
(京都大学メゾ材料研究センター第 9 回メゾ材料シンポジウム, 京都大学, 2001.7, 講演要旨集, pp. 89-90)
- (8) 「サブミクロン Cu 薄膜のはく離強度特性に及ぼす界面端近傍の特異応力場支配域の影響」
平方寛之, 井辻隆志, 北村隆行
(日本機械学会 2001 年度年次大会, 福井大学, 2001.8, 講演論文集 (I), No. 01-1, pp. 449-450)
- (9) 「原子シミュレーションによるナノ接合薄膜の界面端はく離挙動の解析」
平方寛之, 北村隆行
(日本機械学会第 14 回計算力学講演会, 北海道大学, 2001.11, 講演論文集, No. 01-10, pp. 107-108)
- (10) 「原子間力顕微鏡 (AFM) を援用した微小材料の界面はく離試験法」
平方寛之, 山本吉毅, 北村隆行
(日本材料学会第 51 期学術講演会, 香川県県民ホール, 2002.5, 講演論文集, pp. 259-260)
- (11) 「Cu 薄膜の界面端剥離強度に及ぼす内部応力の影響」
平方寛之, 北村隆行
(応用物理学会薄膜・表面分科会第 8 回 LSI 配線における原子輸送・応力問題研究会,

東京大学, 2002.7, 研究予稿集, pp. 6-7)

(12) 「サブミクロン材料の界面強度評価」

平方寛之, 北村隆行

(日本機械学会 M&M レイクサイドサマーシンポジウム, KKR ホテルびわこ, 2002.8, 講演論文集, No. 02-21, pp. 50-53)

(13) 「Cu 薄膜の界面端からのはく離強度に及ぼす内部応力の影響」

平方寛之, 井辻隆志, 北村隆行

(日本学術会議第 46 回材料研究連合講演会, 京大会館, 2002.9, 講演論文集, pp. 353-354)

(14) 「サブミクロン薄膜の界面き裂進展試験法の開発」

平方寛之, 草野隆人, 北村隆行

(日本機械学会 2002 年度年次大会, 東京大学, 2002.9, 講演論文集 (II), No. 02-1, pp. 47-48)

(15) 「AFM を用いたシリコン基板とタングステン微小材料の界面はく離試験法」

平方寛之, 山本吉毅, 北村隆行

(日本機械学会平成 14 年度材料力学部門講演会, 山口大学, 2002.10, 講演論文集, No. 02-5, pp. 635-636)

(16) 「内部応力を考慮した薄膜界面端近傍の応力解析」

平方寛之, 北村隆行

(日本機械学会第 15 回計算力学講演会, 鹿児島大学, 2002.11, 講演論文集, No. 02-02, pp. 317-318)